

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

TRONER ASSENHEIMER DE SOUZA

**INVERSÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO USANDO
PARTÍCULAS SÓLIDAS**

**Curitiba
2009**

TRONER ASSENHEIMER DE SOUZA

**INVERSÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO USANDO
PARTÍCULAS SÓLIDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. Área de
Concentração: Desenvolvimento de Processos
Químicos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal
do Paraná, como parte das exigências para a obtenção
do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Profº Drº Luiz Fernando de Lima Luz Jr
Co-orientadora: Profª Drª Agnes de Paula Scheer

**Curitiba
2009**

Dedico a Deus, senhor de todo
conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe pelo carinho, que nunca me faltou em todos os momentos da minha vida.

A minha noiva Ariane, pelo amor, companheirismo e toda dedicação em todas as horas.

À professora Agnes de Paula Scheer, pela ajuda, discussões, correções, tempo, dedicação, e paciência, pelos quais me motivaram a fazer este trabalho.

Ao meu orientador Luiz Fernando pela confiança, oportunidade para a realização deste trabalho.

À Márcia Khalil pela oportunidade de conhecer as emulsões, por ter confiado no meu trabalho, pelo apoio experimental, pelas idéias, sugestões, sem os quais este trabalho seria impossibilitado.

Ao pessoal do laboratório do Cenpes/Petrobras, por me ensinarem a arte de fazer emulsões e pelos momentos de descontração.

Ao Cristyan Robert Soares pela ajuda no laboratório e pela confiança.

À Juliana Bregenski Schühli pelo apoio e pela confiança.

Ao Tiago de Lima e ao Luis Antônio Duarte Isfer, colegas de mestrado da turma pioneira, pelas horas de estudo, conversas, cafés, chás e pesquisas bibliográficas extensas.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e ao PRH-24 pelo apoio financeiro.

Ao EMULTEC, CEPPA e LCAUT ets pela infra-estrutura laboratorial e computacional disponibilizada para o trabalho.

Ao PPGEQ e à UFPR, por sempre estarem de portas abertas.

A todos cujos nomes não foram citados, mas sabem que contribuíram com este trabalho.

Para lhes mostrar misericórdia especial,
Eu, residindo em seus corações, destruo
com a luz brilhante do conhecimento a
escuridão nascida da ignorância

Bhagavad-gītā

RESUMO

Na produção de petróleo são formadas emulsões tipo água em óleo (A/O), decorrente do escoamento simultâneo do petróleo e água de formação. Estas proporcionam um incremento na viscosidade, que pode ser reduzida pela inversão em emulsões de óleo em água (O/A), resultando em uma queda na perda de carga, por consequência diminuição dos custos de produção. As emulsões de petróleo A/O analisadas foram preparadas com dois tipos diferentes de petróleo à temperatura de 60 °C, com 50 %(v/v) de água salina contendo 50 g.L⁻¹ de NaCl. Os sólidos hidrofílicos foram acrescentados variando de 0,5 % a 8 %(m/m) em relação à água e a determinação da quantidade necessária de sólidos para inverter a emulsão, foi acompanhada por condutivimetria. A estabilidade das emulsões formadas foi verificada, a 60 °C, pela determinação do tempo para que se formassem duas fases durante 4 horas, para verificar a viabilidade para a produção; e durante 24 horas, para verificar a viabilidade para o transporte. Foi também avaliada a estabilidade a 20 °C sob condição dinâmica, para reproduzir a condição de escoamento. Dois sólidos hidrofílicos foram utilizados o Aerosil[®] 200 e bentonita sódica. Foram realizados ensaios das propriedades reológicas, variando a temperatura de 60 °C a 4 °C com a taxa de cisalhamento de 20 s⁻¹ a 250 s⁻¹. Nestes ensaios foram verificadas reduções de viscosidade de até três ordens de grandeza. Com os dados da inversão levantados para os dois petróleos, foi testada a inversão de uma emulsão A/O produzida em campo, resultado em redução de viscosidade de uma ordem de grandeza.

Palavras-chave: Emulsão, inversão, petróleo, viscosidade.

ABSTRACT

In petroleum production water-in-oil emulsions (W/O) can be found, due to simultaneous flowing of the oil and formation water. These emulsions can introduce pressure drops and large shear energy; that can be reduced for the phase inversion in oil-in-water emulsions (O/W), resulting in pressure drop and consequently cost production reduction. The petroleum emulsions W/O were prepared with two crude oils which distinct API degree at 60 °C, with 50 % (v/v) of saline water containing 50 g.L⁻¹ of NaCl. The hydrophilic solids content was varied between 0,5 % and 8 %, mass fraction, related to the water. The quantity of solids needed to phase inversion of the emulsion was measured by conductivimetry. The stability of the emulsions was verified, at 60 °C, for the time determination in order to have two phases in four hours, checking the viability for production; and during 24 hours, checking the viability for transportation. Under dynamics conditions, was also noted the stability at 20 °C, for reproduce the flowing condition. Two of the hydrophilic particles were tested in the transitional phase inversion of petroleum emulsions, Aerosil® 200 and Sodic Bentonite. Rheological measurements were carried out adjusting the temperature of the sample in the range of 60 °C to 4 °C, with a shear rate from 20 s⁻¹ to 250 s⁻¹, resulting in reductions of viscosity of until three orders of magnitude this oils. After that, the test was carried out using a oil field emulsion, produced at wellhead, containing 46% of formation water, this emulsion was inverted by the adding of a hydrophilic particles, previously dispersed in water, what means to inversion of this emulsion is necessary the combination of two phenomena of phase inversion, the catastrophic and the transitional. The rheological results shows that phase inversion can reduce the viscosity until one order of magnitude.

Key-words: Emulsion, inversion, crude oil, viscosity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 - ILUSTRAÇÃO DOS TIPOS DE EMULSÕES.....	23
FIGURA 2.2 - DIFERENTES DE FORMAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GOTAS	24
FIGURA 2.3 - ILUSTRAÇÃO DE CREAMING, AGREGAÇÃO E COALESCÊNCIA EM UMA EMULSÃO	25
FIGURA 2.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO E ÓLEO EM ÁGUA (A/O E O/A) INCLUINDO O CO-SURFATANTE	28
FIGURA 2.5 - DEFINIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO (θ) PARA UMA PARTICULA ADSORVIDA NA INTERFACE ÁGUA-ÓLEO	29
FIGURA 2.6 - QUEBRA DE GOTAS COMO FUNÇÃO DA RAZÃO DE VISCOSIDADE	37
FIGURA 2.7 - CENÁRIO DE PRODUÇÃO.....	38
FIGURA 2.8 - ESQUEMA DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO.....	39
FIGURA 2.9 - ESQUEMA DE UMA VÁLVULA CHOKE DE CABEÇA DE POÇO.....	39
FIGURA 2.10 - FOTOGRAFIA DE UMA EMULSÃO DE PETRÓLEO A/O COM PARTÍCULAS VARIANDO DE 1 A 20 μm	40
FIGURA 2.11 - VISCOSIDADE DE EMULSÕES O/A PELA TAXA DE CISALHAMENTO.....	42
FIGURA 2.12 - CAMINHO DA INVERSÃO TRANSICIONAL.....	46
FIGURA 2.13 - CURVAS DE FLUXO DE ALGUNS TIPOS DE FLUIDOS: (A) NEWTONIANO; (B) BINGHAMIANO OU PLÁSTICO IDEAL; (C) PSEUDOPLÁSTICO; (D) DILATANTE; E (E) PSEUDOPLÁSTICO COM LIMITE DE ESCOAMENTO.....	48
FIGURA 3.1 - FOTOGRAFIA DO HOMOGENEIZADOR SIVERTSON L4RT UTILIZADO NESTE TABALHO.....	53
FIGURA 3.2 - FOTOGRAFIA DO MALVERN MASTERSIZER 2000	54
FIGURA 3.3 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO MALVERN MASTERSIZER 2000.....	55
FIGURA 3.4 - FOTOGRAFIA DO CONDUTIVIMETRO, COM A SONDA DE VIDRO	55

FIGURA 3.5 - FOTOGRAFIA DO MICROSCÓPIO ÓPTICO OLYMPUS U-SPT	56
FIGURA 3.6 - FOTOGRAFIA DO REOMÊTRO RS-1	57
FIGURA 3.7 - FOTOGRAFIA (A) BANHO THERMO HAAKE C50P DO MEDIDOR E (B) COPO Z20 DIN	58
FIGURA 4.1 - FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS	59
FIGURA 4.2 - CONDUTIVIDADE DE EMULSÕES O/A E O/A EM FUNÇÃO DE SÓLIDOS ADICIONADOS EM ÁGUA	60
FIGURA 4.3 - ESTABILIDADE PARA 4 h E 24 h A 60 °C EM FUNÇÃO DA CONCETRAÇÃO DE AEROSIL® 200 ADICIONADO	61
FIGURA 4.4 - ESTABILIDADE PARA (A) 4 h, (B) 24 h EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BENTONITA SÓDICA ADICIONADA	62
FIGURA 4.5 - FOTOS DAS EMULSÕES INVERTIDAS COM BENTONITA, APÓS A AGITAÇÃO DE 24 h A 20 °C. (A) 6, (B) 7 E (C) 8 %(m/m)	63
FIGURA 4.6 - CURVAS REOLÓGICAS DO PA	65
FIGURA 4.7 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE DA EMULSÃO A/O DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA.....	66
FIGURA 4.8 - MICROSCOPIA DO PA	67
FIGURA 4.9 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 % (v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)	68
FIGURA 4.10- MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PA COM AEROSIL® 200 (A) 20X E (B) 50X	70
FIGURA 4.11 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)	71
FIGURA 4.12 - MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PA COM BENTONITA SÓDICA	72
FIGURA 4.13 - COMPARAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA EM TAXA DE CISALHAMENTO DE 250 1/S PARA (A) VISCOSIDADE DO PA E SUAS EMULSÕES INVERSAS E (B) EMULSÃO A/O NAS MESMAS CONDIÇÕES	73

FIGURA 4.14- CURVAS REOLÓGICAS DO PB.....	74
FIGURA 4.15 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE DA EMULSÃO A/O DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA.....	75
FIGURA 4.16 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)	76
FIGURA 4.17 - MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PB COM AEROSIL® 200 (A) 10X E (B) 40X	77
FIGURA 4.18 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)	78
FIGURA 4.19 - MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PB COM BENTONITA SÓDICA	79
FIGURA 4.20 - COMPARAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA EM TAXA DE CISALHAMENTO DE 250 1/S PARA (A) VISCOSIDADE DO PB E SUAS EMULSÕES INVERSAS E (B) EMULSÃO A/O NAS MESMAS CONDIÇÕES	80
FIGURA 4.21 - EMULSÃO A/O BRANCA SEM SÓLIDOS	82
FIGURA 4.22 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE DA EMULSÃO A/O DO PC COM 46 %(v/v) DE FASE INTERNA.....	83
FIGURA 4.23 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PC COM AEROSIL® 200 (0,5%M/M) ..	84
FIGURA 4.24 - MICROSCOPIA INVERSA DO PC COM AEROSIL® 200.....	85
FIGURA 4.25 - COMPARAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA EM TAXA DE CISALHAMENTO DE 250 1/S PARA VISCOSIDADE DAS EMULSÕES O/A E A/O DO PC.....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1- BREVE SUMÁRIO DOS PRINCIPAIS TRABALHOS EXPERIMENTAIS COM SÓLIDOS (CONTINUA).....	31
TABELA 2.1- BREVE SUMÁRIO DOS PRINCIPAIS TRABALHOS EXPERIMENTAIS COM SÓLIDOS (CONCLUSÃO).....	32
TABELA 3.1- PARTÍCULAS SÓLIDAS	51
TABELA 3.2- CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS CRU.....	52
TABELA 4.1 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES O/A DO PB.....	63
TABELA 4.2 - REOLOGIA DO PA.....	64
TABELA 4.3 - REOLOGIA DA EMULSÃO A/O DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA	65
TABELA 4.4 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO A/O DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA.....	67
TABELA 4.5 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL [®] 200 0,5 %(m/m)	68
TABELA 4.6 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL [®] 200 0,5 %(m/m)	69
TABELA 4.7 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)	70
TABELA 4.8 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)	71
TABELA 4.9 - REOLOGIA DO PB.....	73
TABELA 4.10 - REOLOGIA DA EMULSÃO A/O DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA	74
TABELA 4.11 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO A/O DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA.....	75
TABELA 4.12 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL [®] 200 0,5 %(m/m)	76

TABELA 4.13 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL [®] 200 0,5 %(m/m)	77
TABELA 4.14 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m).....	78
TABELA 4.15 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)	79
TABELA 4.16 - PLANEJAMENTO PARA A INVERSÃO DO PC.....	81
TABELA 4.17 - REOLOGIA DA EMULSÃO A/O DO PC COM 46 %(v/v) DE FASE INTERNA	82
TABELA 4.18 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO A/O DO PC COM 46 %(v/v) DE FASE INTERNA.....	83
TABELA 4.19 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PC COM AEROSIL [®] 200 0,5 %(m/m)	83
TABELA 4.20 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PC COM AEROSIL [®] 200 0,5 %(m/m).....	85

LISTA DE SIGLAS

ACN - Alkane Carbon Number (Número de Átomos de Carbono)
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A/O - Água em Óleo
A/O/A - Água em Óleo em 9 Água
API - American Petroleum Institute
ASTM - American Society for Testing and Materials
CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CEPPA - Centro de Pesquisas e Processamento de Alimentos
EMULTEC - Laboratório de Emulsões
EON - Number of Ethylene Oxide Groups (Número de Grupos de Óxido de Etileno)
HLB - Hydrophile Lipophile Balance (Balanço Hidrofílico-Lipofílico)
HLD - Hydrophile lipophile deviation (Desvio Hidrofílico-Lipofílico)
LACAUT ets - Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
O/A - Óleo em Água
O/A/O - Óleo em Água em Óleo
PIT- Phase inversion temperature (Temperatura de Inversão de Fase)
POE - Polióxido de Etileno
SAD - Surfactant Affinity Difference (Diferença de Afinidade do Surfatante)
SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SOW - Surfactant Oil water (Surfatante Óleo Água)
TIAC - Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais
WOR - Water oil ratio (Razão Óleo Água)

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Álcool
b, K, aT e cT - constantes empíricas das equações 2.4 e 2.5 que dependem do tipo de sistema
E - energia [k_bT em Joules]
f(A) - função do tipo de álcool
 k_bT - constante de Boltzmann multiplicada pela temperatura em Kelvin
S - Simens, salinidade, expressa em porcentagem de massa de NaCl em relação a fase aquosa
k - índice de consistência, constante empírica da equação 2.4
n - índice de comportamento
PA - Petróleo A
PB - Petróleo B
PC - Petróleo C
T - temperatura [K]
R - raio da partícula, constante universal dos gases
We - número crítico de Weber
® - registrado

Gregas

α - parâmetro característico da estrutura do surfatante
 γ - tensão interfacial [mN/m]
 $\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento [s^{-1}]
 η - viscosidade [Pa.s]
 ΔT - desvio de temperatura medida a partir da referência (25 °C)
 θ - ângulo de contato
K - condutividade [$S.cm^{-1}$]
 μ - viscosidade dinâmica absoluta
 ϕ - fração volumétrica de água [adimensional]
 $\phi(A)$ - função da concentração
 ρ - densidade específica
 σ - parâmetro característico da estrutura do surfatante
 τ - tensão de cisalhamento

Subscritos

1 - fase contínua
2 - fase dispersa
12 - entre a fase 1 e 2
AP - aparente
C - fase contínua
E - emulsão
D - fase dispersa
L - limite de escoamento
P - plástico
int - interfacial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 JUSTIFICATIVA	20
1.2 OBJETIVO GERAL	21
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 ENGENHARIA DA FORMULAÇÃO DE EMULSÕES – O ESTADO DA ARTE	22
2.1.1 Propriedade das emulsões	22
2.1.2 Tensão superficial e interfacial	26
2.1.2 Definição de surfatantes e HLB (Hydrophile Lipophile Balance)	26
2.1.3 Partículas sólidas como surfatantes	29
2.1.4 Fundamentação físico-química	33
2.2 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO CRU	35
2.2.1 Classificação do petróleo	36
2.2.2 A formação de emulsão em campos de petróleo	36
2.2.3 Agentes emulsificantes do petróleo	40
2.2.4 Transporte de óleos pesados	41
2.3 INVERSÃO DE FASE	43
2.3.1 Método PIT (Phase Inversion Temperature)	43
2.3.2 Outros tipos de inversão de fase	44
2.3.3 Inversão transicional	44
2.3.4 Inversão transicional utilizando partículas sólidas	46
2.3.5 Inversão combinada	47
2.4 REOLOGIA DAS EMULSÕES	47
2.4.1 Classificação dos fluidos viscosos	47
2.4.2 Fluido Newtoniano	48
2.4.3 Fluido Não-Newtoniano	49
2.4.4 Modelo de Bingham	49
2.5.5 Modelo de Ostwald de Waale (Pseudoplástico/Dilatantes)	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 MATERIAIS	51
3.1.1 Sólidos	51
3.1.2 Água	52
3.1.3 Petróleo	52
3.2 MÉTODOS	53
3.2.1 Preparo das Emulsões	53
3.2.2 Distribuição do tamanho de gotas	54
3.2.3 Estabilidade e caracterização das emulsões inversas de petróleo	55
3.2.4 Visualização das emulsões	56
3.2.5 Reologia da Emulsão	56
3.2.6 Inversão de uma Emulsão de Campo	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 INVERSÃO TRANSICIONAL	60
4.2 ESTABILIDADE ESTÁTICA	60
4.3 ESTABILIDADE DINÂMICA	63
4.4 CURVAS REOLÓGICAS	64
4.4.1 Reologia do PA e de sua emulsão A/O	64

4.4.2 Reologia das emulsões inversas O/A do PA	68
4.4.3 Reologia do PB e de sua emulsão A/O	73
4.4.4 Reologia das emulsões inversas O/A do petróleo B	76
4.5 INVERSÃO DE EMULSÃO DE CAMPO	80
5. CONCLUSÕES	86
5.1 SUGESTÕES	88
REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE A	93
APÊNDICE B	94
APÊNDICE C	95
APÊNDICE D	96

1 INTRODUÇÃO

As emulsões podem ser encontradas em quase todos os processos de produção e recuperação de petróleo: em reservatórios, cabeças de poço, em várias partes do abastecimento, e nas linhas de transporte. Em cada caso a presença e a natureza das emulsões estão ligadas diretamente ao sucesso econômico e técnico do processo industrial em consideração.

No caso do processo de produção de petróleo é comum a formação de emulsões tipo água em óleo (A/O), decorrente do escoamento simultâneo do petróleo e de água. Esta pode se originar da própria formação ou consequência de processos de recuperação, e das altas taxas de cisalhamento durante o escoamento, devido principalmente às válvulas *chokes*, situadas na cabeça do poço, as quais proporcionam um aumento na área interfacial das fases óleo e água.

Nessas interfaces, os colóides inorgânicos acompanhados por partículas orgânicas e moléculas com interfaces ativas (por exemplo: asfaltenos e ácidos naftênicos) constroem filmes viscoelásticos mecanicamente fortes resultando em uma emulsão estável. Essa estabilidade acarreta em um incremento significativo da viscosidade, aumentando a perda de carga do sistema e como consequência reduzindo a produção dos poços e ainda afetando a capacidade dos sistemas de produção, principalmente os que estão em águas profundas, com o aumento significativo dos custos de produção. A emulsão formada passa a constituir um importante aspecto da Garantia de Escoamento da produção. Diante destes fatos, é fundamental o estudo das propriedades reológicas dos petróleos e suas emulsões, no momento em que são projetados e dimensionados as linhas e equipamentos da produção.

Com o aumento da demanda mundial de petróleo e as grandes descobertas de óleos pesados e extra-pesados, de grau API¹ menor que 20. Segundo dados do Ministério de Minas e Energia em seu Plano Decenal de Expansão de Energia Elétrica 2008-2017, projeta um aumento de aproximadamente 211 % para o período, na produção de petróleo nacional chegando a 623.052 metros cúbicos por dia no ano de 2017.

¹ Ver Apêndice A

Sendo assim, o desafio tecnológico está na produção desses óleos. Estes óleos apresentam viscosidade, a 25 °C, que variam de 1000 mPa.s a mais de 100.000 mPa.s, altos teores de asfaltenos, resinas e ponto de fluidez elevado, não podem ser transportados pelos métodos convencionais de escoamento, do reservatório à refinaria devido à alta viscosidade associada. Entretanto, várias alternativas para melhorar o escoamento têm sido propostas, incluindo a injeção de água junto às paredes do tubo, revestindo o óleo viscoso, ou o aquecimento do óleo e subseqüentes aquecimentos das linhas, ou finalmente o uso de emulsões inversas. Contudo, alguns desses métodos possuem muitas limitações logísticas, técnicas e econômicas para serem aplicados.

A viabilidade da formação da emulsão inversa (O/A) para facilitar o bombeamento de óleos viscosos vem sendo demonstrada por Salager (2001) em óleos betuminosos e óleos altamente pesados, no transporte e exploração de óleos venezuelanos com o uso de surfatantes não iônicos. As emulsões inversas (O/A) são reconhecidas pela sua baixa viscosidade tendo em vista que a fase externa é água.

A utilização de partículas sólidas, como surfatantes, na inversão de emulsões A/O em emulsões O/A, é uma técnica recente ainda não aplicada em emulsões de petróleo, que pode vir a contribuir para a viabilidade de exploração de óleos pesados nos campos brasileiros. Apresentando uma série de vantagens, entre elas, a possibilidade de ajustar a viscosidade variando o tipo de sólido, maior estabilidade e menor risco de manipulação em relação aos surfatantes tradicionais já utilizados.

Diante deste desafio levantado, constatou-se que além da alta viscosidade associada aos óleos pesados, a formação de emulsões (A/O) durante o escoamento contribui ainda mais para o aumento da perda de carga e redução da produção. Portanto, é importante estudar maneiras de reduzir a viscosidade de óleos pesados para garantir seu escoamento.

As pesquisas em emulsão inversa na produção de petróleo visam diminuir a viscosidade do óleo pesado, para que as perdas energéticas sejam as menores possíveis e que seja viabilizada extração do óleo cru (exploração).

1.1 JUSTIFICATIVA

A utilização de partículas para estabilizar e inverter emulsões vem sendo um assunto amplamente discutido em uma série de artigos e revisões. No entanto, a aplicação na inversão de emulsões de petróleo A/O para a obtenção de emulsões O/A como produto não está descrita na literatura, tendo como a finalidade a redução da viscosidade de óleos pesados.

Os pontos que mereceram ser investigados com maior profundidade, e que resultaram em conhecimento que contribuirá para o desenvolvimento de técnicas mais viáveis para o escoamento de óleos crus foram:

- Inversão com sólidos: Há registro na literatura de obtenção de emulsão inversa de petróleo apenas com o uso de surfatantes e em sistemas modelo quando foram utilizados diferentes tipos de sólidos.
- Estabilidade: Não há testes para a estabilidade de emulsões de petróleo invertidas com sólidos, em função do tempo e da taxa de cisalhamento.
- Viscosidade: Testes reológicos comparativos, antes e após a inversão dificilmente são feitos, pois o objetivo na maioria dos trabalhos é verificar o ponto de ocorrência da inversão.
- Inversão de uma emulsão pronta: Não há registro disponível na literatura de inversão de uma emulsão pronta pela adição de sólidos; todas as emulsões inversas são preparadas.

1.2 OBJETIVO GERAL

Desta forma, o objetivo geral é a obtenção da inversão de emulsões de petróleo utilizando sólidos como surfatantes, visando a redução da viscosidade para facilitar o escoamento das emulsões em sistemas de produção de petróleo e buscar uma alternativa aos surfatantes convencionais.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar diferentes sólidos hidrofílicos na inversão de dois petróleos para comparar a inversão.
- Verificar a estabilidade e o comportamento destas emulsões quando invertidas.
- Levantar os parâmetros reológicos para a comparação de viscosidade das emulsões A/O e O/A e verificar a queda na viscosidade.
- Aplicar a técnica de inversão em uma emulsão produzida em campo, com o intuito de estender a técnica para sistemas reais de produção.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura de trabalhos sobre inversão de emulsões e uma fundamentação teórica sobre emulsões.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho dando enfoque especial às particularidades dos sistemas investigados.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos com a investigação experimental.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A obtenção de emulsões óleo em água (O/A) pode ser realizada de diferentes formas, pela manipulação de variáveis como temperatura, composição das fases e tipo do surfatante. Nessa revisão da literatura serão abordadas essas variáveis e como elas influenciam na estabilidade e, por consequência, na inversão transicional de emulsões utilizando partículas sólidas como surfatantes.

2.1 ENGENHARIA DA FORMULAÇÃO DE EMULSÕES – O ESTADO DA ARTE

As emulsões são preparadas de diversas maneiras e o conhecimento básico foi descrito há muitas décadas, quando vários procedimentos de preparação e formulação eram segredos. Desde então, muitos investigadores se aventuraram no campo fenomenológico da ciência das emulsões, e muitos estão publicando revisões como a de Davis (1994), mas ainda só se obtém melhor compreensão sobre o assunto pela investigação empírica (Salager *et al.*, 2001).

2.1.1 Propriedade das emulsões

As emulsões podem ser classificadas em dois tipos em relação à natureza da fase dispersa. Esta fase dispersa consiste em gotas entre 0,1 e 100 μm : óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). O tipo O/A é uma dispersão de um líquido imiscível ou solução, sempre chamado de óleo (O), em fase aquosa (A). O óleo nesse caso é a fase dispersa (interna) enquanto que a fase aquosa é a fase contínua (externa). O tipo A/O é uma dispersão de água ou uma solução aquosa (A) de um líquido imiscível em óleo (O). Há também as emulsões múltiplas em que as partículas estão dispersas na fase dispersa, podendo ser O/A/O ou A/O/A. Na FIGURA 2.1 estão ilustradas as emulsões citadas, a fase óleo é a escura e a fase aquosa é a clara (Rosen, 2004).

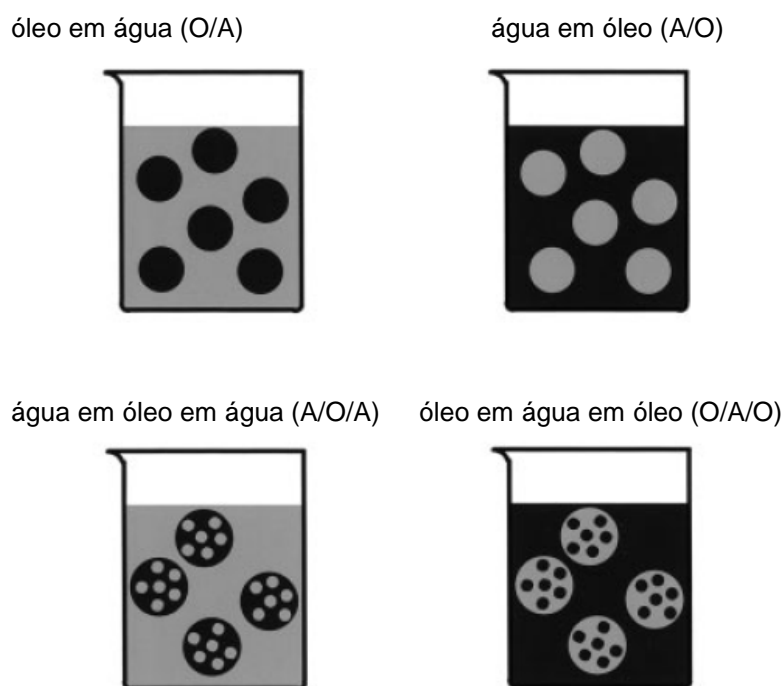


FIGURA 2.1 - ILUSTRAÇÃO DOS TIPOS DE EMULSÕES
 FONTE: SCHRAMM, 2005

As principais propriedades das emulsões são: condutividade elétrica, tamanho de gotas, viscosidade e estabilidade.

O tipo de emulsão é determinado pela medida de condutividade, pois na maioria dos casos na fase aquosa estão presentes um ou vários eletrólitos, que conduzem eletricidade, o que não ocorre na fase óleo. Além disso, o monitoramento constante da condutividade elétrica permite a determinação da mudança no tipo de emulsão, ou seja, a inversão. Existem várias equações para descrever a condutividade de emulsões, κ_E , duas são citadas para ilustração. Se a condutividade da fase dispersa, κ_D , é muito menor que a da fase contínua, κ_C , $\kappa_C \gg \kappa_D$, que é o caso de emulsões O/A, então (Schramm, 1992):

$$\kappa_E = \frac{8\kappa_C(2-\phi)(1-\phi)}{(4+\phi)(4-\phi)} \quad (2.1)$$

onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa. Se, de outra forma, a condutividade da fase dispersa, κ_D , for muito maior que a da fase contínua, κ_C , $\kappa_C \ll \kappa_D$, emulsões A/O, tem-se:

$$\kappa_E = \frac{\kappa_C(1+\phi)(2+\phi)}{(1-\phi)(2-\phi)} \quad (2.2)$$

Uma vez que o tipo de emulsão esteja determinado, como O/A ou A/O, a distribuição é caracterizada pelo tamanho das gotas, ou mais precisamente pela distribuição estatística do tamanho de gotas. Isso se deve ao fato dos processos de formação da maioria das emulsões serem com agitação, o que freqüentemente envolve turbulência e seus efeitos randômicos. Essa caracterização geralmente é feita a partir de seu diâmetro médio, o que caracteriza as gotas. Na FIGURA 2.2 estão representadas as principais formas de distribuição, a linha escura representa a média. A melhor distribuição é a monodispersa, para as emulsões, por ser a mais estável. De outra forma, quando a distribuição é polidispersa, assimétrica, ou bimodal verifica-se diferentes propriedades à mesma emulsão (Salager *et al.*, 2001).

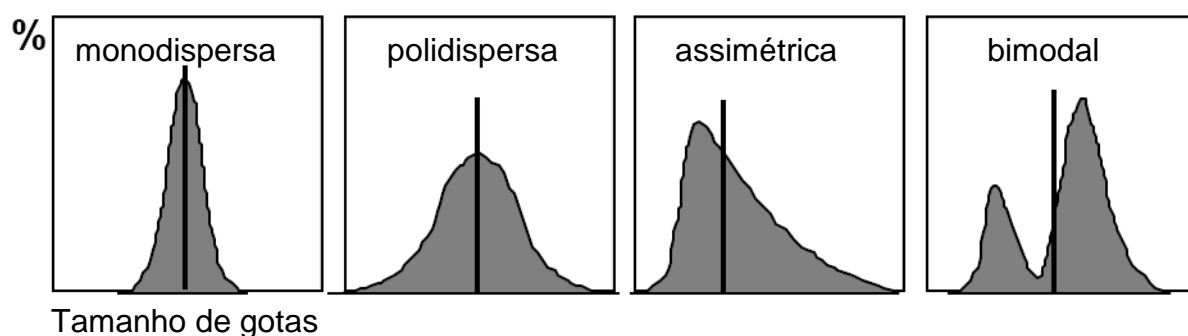


FIGURA 2.2 - DIFERENTES DE FORMAS DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE GOTAS
FONTE: SALAGER *et al.*, 2001

Dentre todas as propriedades das emulsões, a mais importante é a viscosidade, que depende de uma série de variáveis. A viscosidade da emulsão é diretamente proporcional à viscosidade da fase externa, o que é válido quando a fração volumétrica da fase interna é pequena, até no máximo 30 %. A segunda propriedade mais importante relacionada à viscosidade da emulsão é fração volumétrica da fase interna, que por atrito entre suas gotas, proporciona um aumento na viscosidade (Salager *et al.*, 2001).

Finalmente, a terceira propriedade é a estabilidade que usualmente se refere à resistência das emulsões à coalescência de gotas da fase dispersa. A taxa de coalescência das gotas em uma emulsão é a única medida quantitativa de estabilidade (Boyd, 1972). Essa medida pode ser feita pela contagem do número de

gotas por unidade de volume de emulsão em função do tempo com o auxílio de uma célula de contagem em um microscópio.

As emulsões podem desestabilizar de diferentes maneiras, pela sedimentação, agregação e a coalescência, segundo Schramm (2005). Estas maneiras estão representadas de forma ilustrativa na FIGURA 2.3.

A sedimentação, ou o *creaming*, resulta da diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua, o que produz duas camadas de separação na emulsão que possuem diferentes concentrações de fase dispersa, uma delas contendo uma grande concentração de fase dispersa, o que irá produzir a agregação. O termo *creaming* é proveniente da separação da nata do leite e se observa em emulsões O/A, e a sedimentação em emulsões A/O.

A agregação, ou floculação, ou coagulação, é quando duas ou mais espécies dispersas se acumulam, sem mudança na área superficial total.

A coalescência é quando duas ou mais gotas, fundem-se formando outra maior, reduzindo a área superficial total.

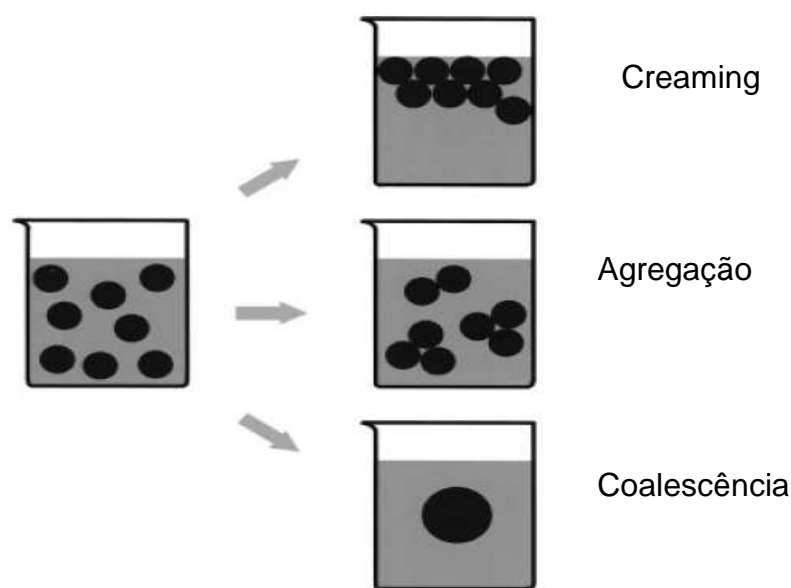


FIGURA 2.3 - ILUSTRAÇÃO DE CREAMING, AGREGAÇÃO E COALESCÊNCIA EM UMA EMULSÃO
FONTE: SCHRAMM, 2005

2.1.2 Tensão superficial e interfacial

Em relação às moléculas em um líquido, a força atrativa de van der Waals está presente em todo líquido, menos na região interfacial. Esta desigualdade na força de van der Waals atrai as moléculas da interface em direção ao interior do líquido. Isto leva a interface a ter uma tendência de se contrair espontaneamente. Por este motivo, as gotas de um líquido e as bolhas de um gás tendem a adotar uma forma esférica, porque esta forma reduz a energia superficial livre. Para dois líquidos imiscíveis, uma situação similar se aplica (Schramm, 2005).

A energia superficial livre tem unidades de milijoules por metro quadrado (1 mJ/m^2), refletindo o fato de que a área de expansão requer energia. A energia livre geralmente é descrita em termos de forças de retração agindo paralelamente à superfície e à interface. A tensão superficial, ou a tensão interfacial, é a força por comprimento em uma superfície, ou a energia livre necessária para criar outra área superficial. As tensões interfaciais possuem um valor intermediário entre os valores de tensão superficial dos líquidos envolvidos (Schramm, 1992). Há mais energia superficial em um sistema bifásico, quando está disperso do que quando está separado. Cada interface tem certa quantidade de energia livre por unidade de área, que exerce grande influência na estabilidade e na estrutura da emulsão (Schramm, 2005).

2.1.2 Definição de surfatantes e HLB (*Hidrophile Lipophile Balance*)

Alguns compostos, como os ácidos graxos de cadeia curta, são definidos como anfifílicos ou anfipáticos, possuindo uma parte que tem afinidade por um meio apolar e outra que tem afinidade por um meio polar. Estas moléculas formam monocamadas orientadas nas interfaces e apresentam atividade de superfície, diminuindo a tensão superficial ou interfacial do meio em que estão dissolvidas, e são chamadas de surfatantes.

As propriedades comuns de soluções aquosas de surfatantes referem-se à presença de um grupo cabeça hidrofílico e de um grupo cauda hidrofóbico na molécula. O grupo polar ou cabeça iônica geralmente interage fortemente com um ambiente aquoso, no qual se solvata via interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo

(Schramm, 2000). A classificação química mais comum dos agentes de superfície ativa é baseada na natureza da parte hidrofílica, com subgrupos baseados na parte hidrofóbica. As quatro classes básicas de surfatantes são descritas abaixo segundo Myers (2006):

1. Aniônico — a parte hidrofílica é negativamente carregada por uma carboxila ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sulfonato ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$), sulfato ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), ou fosfato ($\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$).
2. Catiônico — a parte hidrofílica tem uma carga positiva, por exemplo, a amônia quartenária ($\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$), sendo que os quatro grupos R podem ser os mesmos ou não.
3. Não - iônico — a parte hidrofílica não possui carga, mas sua solubilidade na água é derivada a partir de grupos altamente polares como polioxietileno (POE ou $\text{R}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) ou R- grupos poliol incluindo açúcares.
4. Anfótero (e zwitteriônicos)— a molécula contém, ou pode potencialmente conter, ambas as cargas negativa e positiva, como as sulfobetaínas $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (Myers, 2006).

Também existem os co-surfatantes, geralmente são um álcool ou uma amina de cadeia curta ou média que (FIGURA 2.4) quando adicionados, servem para reduzir a rigidez do filme interfacial e aumentar a adsorção na interface (Myers, 2006).

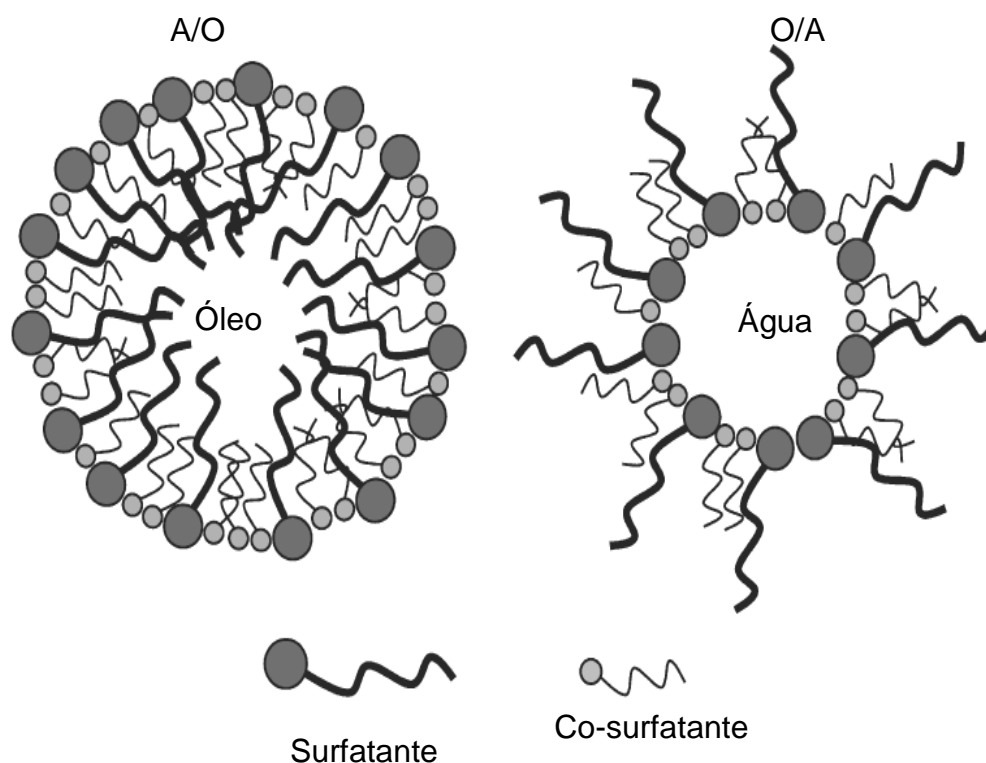


FIGURA 2.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO E ÓLEO EM ÁGUA (A/O E O/A) INCLUINDO O CO-SURFATANTE
 FONTE: MYERS, 2006

Existe uma forma de correlacionar quantitativamente a estrutura química das moléculas com a atividade superficial, o que facilita a escolha do surfatante. Esta maneira que correlaciona a estrutura do surfatante com sua efetividade como agente emulsificante é o balanço hidrofílico lipofílico do sistema (HLB), o qual tem como objetivo calcular um número que mensura o potencial emulsificante, em termos de tipo e estabilidade de emulsão, de um surfatante a partir de sua estrutura química (Calderon *et al.*, 2007).

O sistema aplica fórmulas empíricas para calcular o HLB, normalmente dando respostas dentro de uma faixa de 0 a 20 em uma escala arbitrária. Na parte mais alta desta escala ficam os surfatantes hidrofílicos, que possuem grande solubilidade na água e geralmente atuam como agentes solubilizantes, detergentes e estabilizadores de emulsões O/A. Já na parte baixa estão os surfatantes que têm baixa solubilidade em água, os quais atuam como solubilizadores de água em óleo e estabilizadores de emulsões A/O. A efetividade de um dado surfatante na estabilização de uma emulsão em particular irá depender do balanço entre o HLB do surfatante e da fase óleo envolvida (Calderon *et al.*, 2007).

2.1.3 Partículas sólidas como surfatantes

Há um crescente interesse a partir de 2000 nas emulsões Pickering, nome atribuído em homenagem a Pickering (1907) que publicou o primeiro artigo neste campo, que são as emulsões estabilizadas por sólidos e que podem substituir vantajosamente as emulsões convencionais que contêm surfatantes orgânicos.

Para adsorver em uma interface as partículas necessitam serem molhadas por ambas as fases. O ângulo de contato de uma partícula na interface óleo-água é definido como o ângulo entre a tangente da partícula no contato e a interface, em relação à fase aquosa (FIGURA 2.5). Com o trabalho de Finkle *et al.* (1923) a relação entre o tipo de sólido e o tipo de emulsão foi reconhecida. Eles observaram que, em uma emulsão contendo sólidos, um dos líquidos provavelmente irá molhar mais o sólido do que o outro, que o menos molhado, torna-se a fase dispersa. A importância da molhabilidade das partículas nas interfaces óleo e água, quantificada pelo ângulo de contato θ , também foi notada, resultando que partículas molhadas por água, como a sílica, devem estabilizar emulsões O/A. Enquanto as partículas molhadas por óleo, como as de carvão, estabilizam emulsões A/O (Binks e Lumsdon, 2000 (a)).

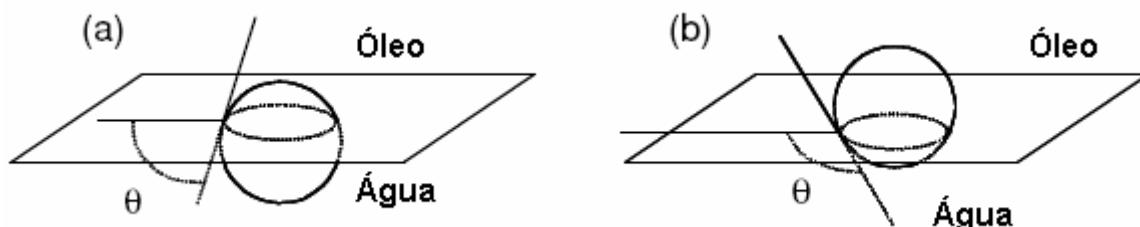


FIGURA 2.5 - DEFINIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO (θ) PARA UMA PARTICULA ADSORVIDA NA INTERFACE ÁGUA-ÓLEO. CASO ONDE A PARTICULA É PREFERENCIALMENTE MOLHADA POR (A) ÁGUA E POR (B) ÓLEO.
FONTE: CALDERON *et al.* (2007)

Essas idéias foram fortemente defendidas nos experimentos de Schulman e Leja (1954) que usaram cristais de sulfato de bário para investigar a relação entre o ângulo de contato com o tipo de emulsão e a estabilidade. Eles concluíram que emulsões O/A são estabilizadas por sólidos, quando o ângulo de contato na interface óleo - água - sólido é menor que 90° (medida feita através da fase água) e que quanto menor esse ângulo maior é a hidrofiliicidade. Já para ângulos maiores que 90°, estabilizam emulsões A/O e quanto maior for esse ângulo maior é a

hidrofobicidade. A energia de dessorção de uma partícula da interface pode ser simplesmente estimada pela relação a seguir (Calderon *et al.*, 2007):

$$E = \gamma_{\text{int}} \pi R^2 (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (2.3)$$

onde γ_{int} é a tensão interfacial e R é o raio da partícula.

As energias de adsorção e de dessorção de uma molécula de surfatante da interface são da ordem de $k_b T$ (constante de Boltzmann multiplicada pela temperatura em Kelvin), enquanto para sólidos nanométricos este valor pode ser maior em até três ordens de grandeza. Consequentemente as moléculas de surfatantes estão em equilíbrio dinâmico entre a interface e o *bulk*, enquanto que os sólidos estão ancorados na interface. Esta diferença dá origem a uma série de propriedades particulares das emulsões estabilizadas por sólidos (Binks, 2002). Em emulsões estabilizadas por sólidos, o filme estabilizante formado entre as gotas é composto de camadas muito rígidas, que podem promover uma excelente resistência contra a coalescência.

Uma grande variedade de materiais sólidos vem sendo utilizada para estabilizar emulsões O/A e A/O. Alguns exemplos são: óxido de ferro, hidróxidos, sulfatos metálicos, sílicas, argilas e carvão. A efetividade do sólido como estabilizante de emulsões depende do formato, da concentração, molhabilidade e da interação entre partículas. A TABELA 2.1 sumariza os principais experimentos feitos na área.

TABELA 2.1- BREVE SUMÁRIO DOS PRINCIPAIS TRABALHOS EXPERIMENTAIS COM SÓLIDOS (CONTINUA)

SÓLIDO	FASE ÓLEO	TIPO	PRINCIPAIS DESCOBERTAS	REF.
CuSO_4 ou Fe(OH)_2	Diesel	O/A	Não há formação de emulsões sem os sólidos	Pickering (1907)
Fuligem	Querosene	A/O	O tamanho das gotas diminui com adição de sólidos	Moore (1919)
Fe_2O_3	Benzeno	O/A	Não há formação de emulsão só com a água pura ou com a adição de um flocculante forte (Na_2SO_4); há formação de emulsões estáveis com a adição de um flocculante fraco (NaCl)	Briggs (1921)
Sílica Carvão ativado	Querosene	O/A e A/O	Não há emulsão com sílica e carvão juntos	Briggs (1921)
BaSO_4	Benzeno	O/A ou A/O	Dodecil sulfato de sódio sozinho forma emulsão O/A, com a adição de BaSO_4 resulta em A/O; o ácido oléico forma emulsão A/O, com a adição BaSO_4 resulta em O/A	Schulman e Leja(1954)
CaCO_3 ou BaSO_4 ou Sílica	Decano	O/A ou A/O	Emulsões O/A estabilizadas apenas com sólidos invertem para A/O com ácido esteárico; ângulos aumentam para mais de 90°	Tambe e Sharma (1993)
Grafite	Parafina	A/O	Emulsão A/O é formada com qualquer concentração de ácido esteárico como surfatante	Abend <i>et al.</i> (1998)

TABELA 2.1- BREVE SUMÁRIO DOS PRINCIPAIS TRABALHOS EXPERIMENTAIS COM SÓLIDOS (CONCLUSÃO)

Argila+ hidróxido	Parafina	O/A	Heterocoagulação da argila (negativa) com o hidróxido (positivo) resulta em emulsão estável.	Abend <i>et al.</i> (1998)
Sílica Ludox	Parafina	O/A	Emulsões estáveis se a sílica é floculada por hidroxipropilcelulose.	Midmore (1998)
Sílica hidrofóbica	Parafina	A/O	Emulsões estáveis se hidroxipropilcelulose está presente, floclação a pH perto de 2 e 13.	Midmore (1999)
Sílica Aerosil®	Tolueno	A/O	Emulsões estáveis com as partículas de sílica floculadas por sal.	Binks e Lumsdon (c) (1999)
Sílica hidrofóbica	Tolueno	A/O	Inversão catastrófica pela adição de mais água	Binks e Lumsdon (a) (1999)
Sílica hidrofóbica	Tolueno	A/O	Inversão transicional pela adição de sólidos hidrofílicos	Binks e Lumsdon (d) (2000)
Sólidos de reservatórios	Sistema de hidrocarbonetos	A/O	A estabilidade de emulsões de campo pode ser aumentada pelos sólidos contidos nos reservatórios	Sztukowski e Yarranton (2005)
Sílica Aerosil®	Heptano e tolueno	O/A ou A/O	A molhabilidade dos sólidos é alterada pelo recobrimento das partículas com asfaltenos e resinas naturais do petróleo	Hannisdal <i>et al.</i> (2006)

2.1.4 Fundamentação físico-química

A formulação físico-química de um sistema simples surfatante/óleo/água em equilíbrio envolve uma série de variáveis.

Se a fase óleo é um n-alcano, ele é caracterizado pelo número de átomos de carbono (ACN). Para outros óleos ou misturas de óleos isso se torna mais complexo, mesmo se estas misturas contêm três ou quatro componentes, que geralmente são utilizados como uma representação simplificada de um óleo cru. O número de variáveis requeridas para descrever a natureza deste sistema é bastante alto, mas pode ser estimado no caso de óleos crus segundo Salager *et al.* (2001).

Quanto à natureza da fase aquosa, está sempre relacionada com o tipo e a concentração das substâncias dissolvidas. Isto pode acrescentar vários graus de liberdade, no mínimo dois, os quais são o tipo e a concentração de um eletrólito (Salager *et al.*, 2001).

Dois parâmetros devem ser descritos em relação à natureza do surfatante. Usualmente esses parâmetros são algumas características dos grupos polares e apolares, por exemplo, o número de átomos de carbono no grupo alquil ou alquilbenzeno, e o número de grupos de óxido de etileno (EON) por molécula de surfatante não iônico (Salager *et al.*, 2001).

Finalmente, os efeitos físico-químicos são dependentes da temperatura e da pressão, mas na maioria dos casos, os efeitos da pressão podem ser desconsiderados, a não ser que grandes quantidades de gases estejam dissolvidas em qualquer uma das fases líquidas.

Contudo, um enorme esforço de pesquisa e desenvolvimento, que buscou o aumento da recuperação de óleo realizada em 1970, mostrou como lidar com esse alto grau de liberdade, pela atribuição de situações elementares no que se refere ao comportamento de fases de sistemas SOW (surfatante – óleo - água) em equilíbrio. Uma descrição precisa da formulação físico-química foi desenvolvida e é chamada de diferença de afinidade do surfatante (SAD). Uma relação empírica que descreve a ocorrência da formulação ótima para um sistema trifásico foi obtida por Salager *et al.* (2001).

Para sistemas com surfatantes iônicos:

$$\frac{SAD}{RT} = \ln S - K * ACN - f(A) + \sigma - aT \Delta T \quad (2.4)$$

E para sistemas com surfatantes não iônicos:

$$\frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + bS - k * ACN - \phi(A) + cT \Delta T \quad (2.5)$$

onde:

S = salinidade, expressa em porcentagem de massa de NaCl em relação à fase aquosa

ACN = parâmetro característico da fase óleo

f(A) e $\phi(A)$ = funções do tipo de álcool e concentração

σ e α = parâmetros característicos da estrutura do surfatante

EON = número médio do grupo óxido de etileno por molécula se surfatante não iônico

ΔT = desvio de temperatura medida a partir da referência (25 °C)

R = constante universal dos gases

b, k, K, aT e cT = constantes empíricas que dependem do tipo de sistema.

Quando a fase óleo não é um alcano, mas se comporta como tal, então é introduzida uma nova variável chamada de EACN (número equivalente de alcanos). Para óleos crus esse número varia de 8 a 14 e pode ser obtido experimentalmente (Salager *et al.*, 2001). A quantificação numérica desta fórmula generalizada é um conceito importante, pois todas estas variáveis estão diretamente relacionadas com as propriedades das emulsões que são utilizadas no transporte de óleos pesados.

2.2 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO CRU

O óleo cru, ou petróleo, é uma complexa mistura de milhares de espécies orgânicas. O óleo é primariamente composto de hidrocarbonetos, que incluem heteroátomos que contêm nitrogênio, oxigênio e enxofre, os quais incorporam metais como o vanádio, níquel e ferro. A origem e bacia formadora do óleo cru exercem um significativo efeito na composição, o que resulta em óleos com uma grande variação na volatilidade, densidade, viscosidade e cor.

Entre os hidrocarbonetos do petróleo estão incluídas as parafinas, cicloparafinas e aromáticos. As parafinas são hidrocarbonetos saturados lineares ou com ramificações. As cicloparafinas, também conhecidas como naftênicos, contêm hidrocarbonetos saturados com um ou mais anéis. Os aromáticos são estruturas que possuem anéis benzênicos e naftênicos.

Dentro da classe dos aromáticos estão os asfaltenos, que são sistemas aromáticos policíclicos de moléculas complexas, que possuem vários tipos de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre que o confere mais polaridade. (Speight, 2006). Os constituintes dos asfaltenos são escuros, não possuem ponto de fusão definido, são obtidos pela adição de um solvente apolar com tensão superficial baixa, em torno de 25 dinas/cm a 25 °C, os solventes mais utilizados são o n-pentano, iso-pentano, n-heptano (Speight, 2004).

O nitrogênio, oxigênio e enxofre podem estar incorporados a vários grupos orgânicos. No petróleo podem ocorrer da forma básica ou não-básica. Os componentes básicos são primariamente piridinas, incluindo quinolina, indolina, benzoquinolina e várias porfirinas. Os componentes não-básicos são pirrol, indol, carbazol e benzocarbazol. No petróleo a maior parte dos compostos oxigenados são os fenóis, ácidos naftênicos e ésteres. O enxofre aparece na forma de mercaptanas (tióis), sulfetos e dissulfetos, e na forma aromática como o tiofeno.

O óleo cru convencional é o óleo que pode ser produzido inicialmente através de recuperação primária pelos poços surgentes, a energia de elevação do óleo é devido ao diferencial de pressão do poço e a superfície, não é necessária a adição de energia por bombeamento, adição de calor, ou de produtos químicos (Speight, 2006).

Já os óleos que são significativamente mais viscosos e possuem um menor grau API (alta densidade) são denominados como óleos pesados. Estes óleos

possuem maior dificuldade de serem produzidos por recuperação primária e requerem estimulação térmica ou a adição de solventes para redução de viscosidade. A diferença entre o óleo leve e o óleo pesado é arbitrária, mas geralmente é adotado como óleo pesado aquele que possui grau API menor que vinte (densidade maior que 934 kg/m³) e que contem mais de 2 % em massa de enxofre (Speight, 1999).

2.2.1 Classificação do petróleo

Existem várias formas de classificar o petróleo: pela composição química, densidade, viscosidade, ponto de bolha, razão carbono hidrogênio, distribuição de carbono, quantidade de heteroátomos e SARA. Neste trabalho, a forma de classificação utilizada foi SARA que é o fracionamento do petróleo em quatro classes, saturados aromáticos, resinas (ou maltenos) e asfaltenos. Existem vários tipos de SARA, mas os mais utilizados são os descritos pela ASTM entre eles o D893, D2006, D2007, D3279 e D4124 (Speight, 2006).

2.2.2 A formação de emulsão em campos de petróleo

As emulsões são comumente produzidas na cabeça de poço durante a recuperação primária e secundária (elevação artificial) de óleos crus. A energia que é necessária para a emulsificação, é devida ao aumento da área superficial, que é criada a partir da formação de pequenas gotas, e parte se deve à deformação das gotas maiores. O tipo de emulsão que irá se formar é influenciado pelo número crítico de Weber, We , dado pela relação (Schramm, 2000):

$$We = \frac{\eta_1 \dot{\gamma} R}{\gamma_{12}} \quad (2.6)$$

Onde:

η_1 = viscosidade da fase contínua

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

γ_{12} = tensão interfacial entre a fase 1 e 2

R = raio da gota

Com a FIGURA 2.6 observa-se que para uma dada razão de viscosidade, η_2 / η_1 , entre a fase dispersa (η_2) e contínua (η_1), reduzindo-se a tensão interfacial na equação (2.6), aumenta-se o número de Weber, diminuindo a taxa de cisalhamento necessária para a quebra de gotas. Também pode se justificar com a FIGURA 2.6, a formação de emulsão A/O em um sistema de escoamento de óleo pesado, pois a viscosidade do petróleo é maior que a da água, o que resulta em uma razão de viscosidade baixa, proporcionando maior facilidade na formação de uma emulsão A/O (Schramm, 2000).

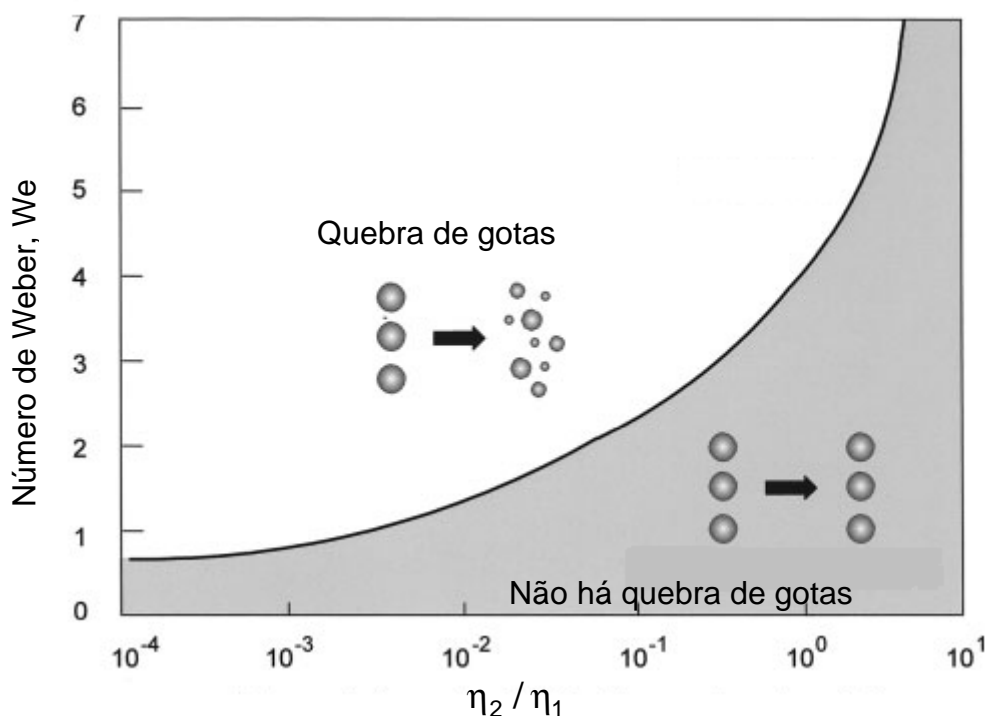


FIGURA 2.6 - QUEBRA DE GOTAS COMO FUNÇÃO DA RAZÃO DE VISCOSIDADE
FONTE: SCHRAMM (2005)

A agitação necessária para formar uma emulsão pode ser proveniente de uma ou de várias fontes: (1) bomba submersa, (2) escoamento em linha de produção, cabeça de poço, manifold, (FIGURA 2.7 e 2.8) (3) bomba de transferência de superfície, e principalmente pela (4) perda de carga em válvulas *chokes*, que proporciona uma alta perda de carga quando o fluido passa em velocidade sônica para que seja possível regular o fluxo (Rønningsen, 1995) (FIGURA 2.9), ou em outros equipamentos de superfície. Quanto maior for a intensidade da agitação, menor será o tamanho das gotas de água dispersas em óleo.

Os estudos de emulsões A/O demonstram que é grande a variação no tamanho das gotas de água, compreendendo uma faixa de 1 a 1000 μm (FIGURA 2.10). As emulsões que possuem menores gotas de água são as mais estáveis e por consequência maior é a dificuldade de quebrá-las em relação às que têm gotas maiores (Bradley, 2001).

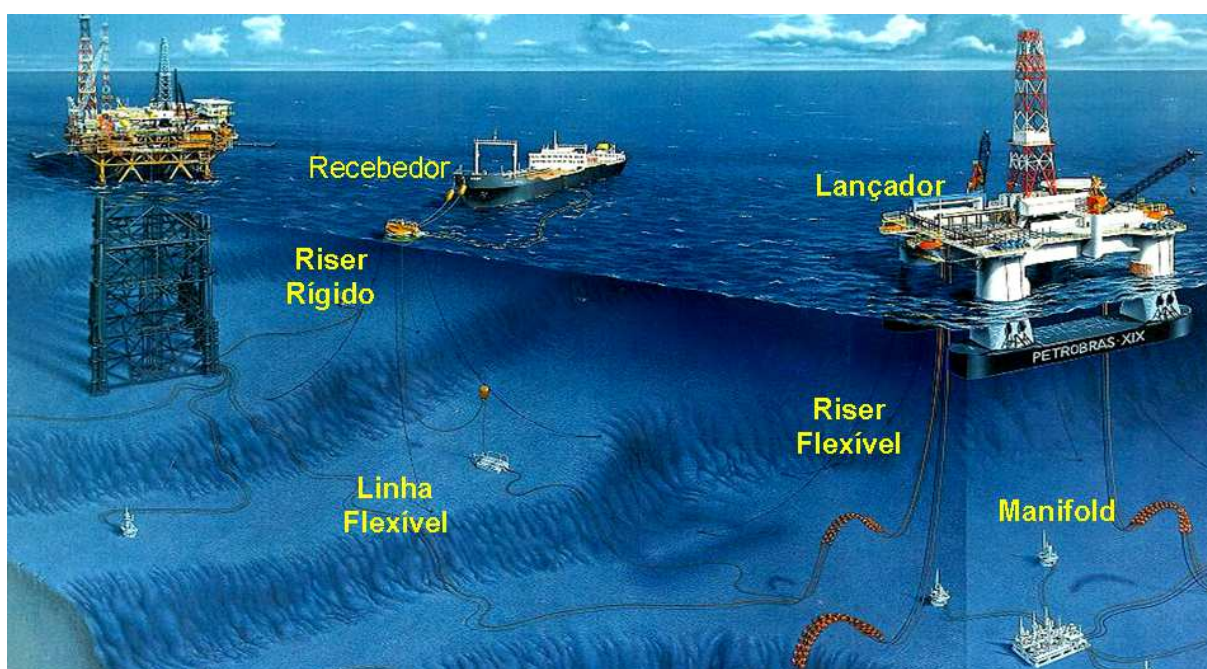


FIGURA 2.7 - CENÁRIO DE PRODUÇÃO
FONTE: PETROBRAS (2008)

Os óleos crus possuem uma grande variedade em suas tendências emulsificantes. Alguns podem formar emulsões bastante estáveis, em contraste a outros que separam facilmente. A presença, a quantidade, e a natureza do agente emulsificante determinam se uma emulsão irá se formar e qual será a sua estabilidade.

A quantidade de água que emulsifica com óleo cru na maioria dos sistemas de produção pode variar de menos de 1 a mais de 60 % em alguns casos. (Bradley, 2001).

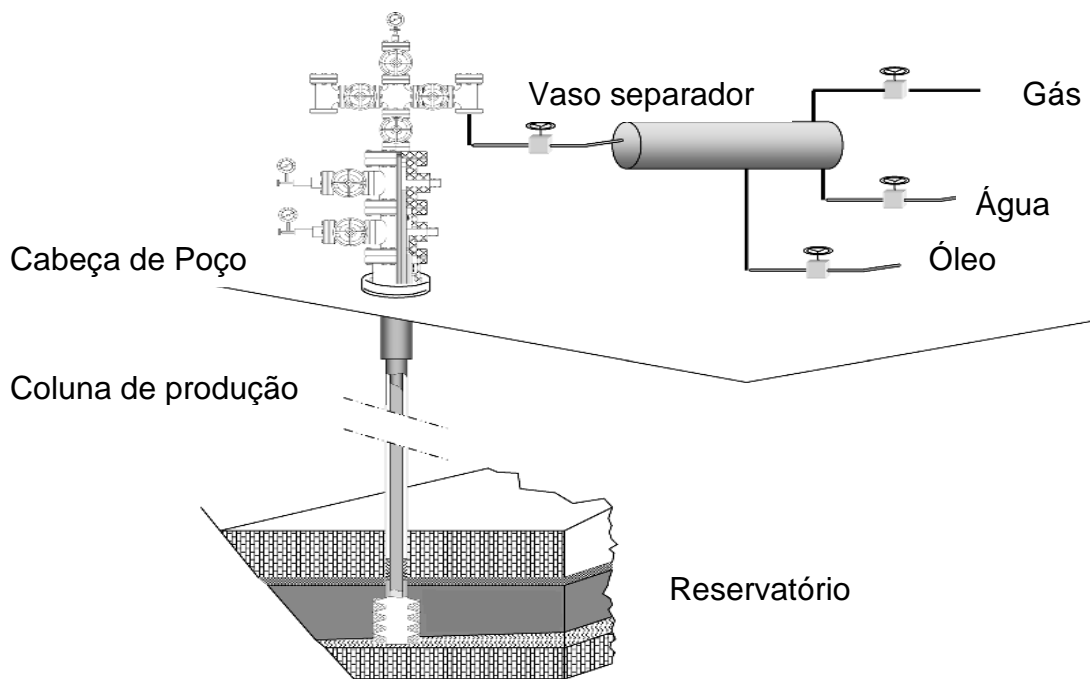


FIGURA 2.8 - ESQUEMA DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO
 FONTE: GUO *et al.* (2008)

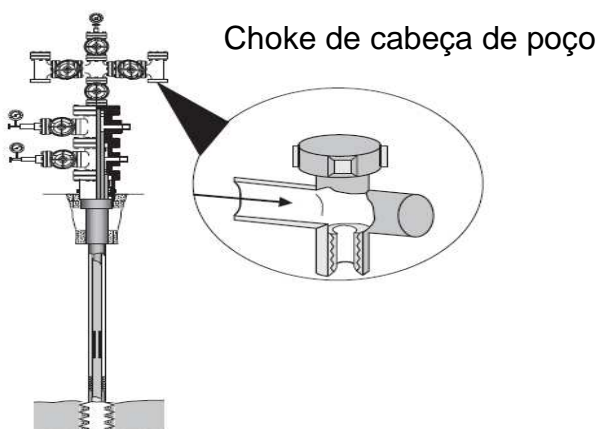


FIGURA 2.9 - ESQUEMA DE UMA VÁLVULA CHOKES DE CABEÇA DE POÇO
 FONTE: GUO *et al.* (2008)

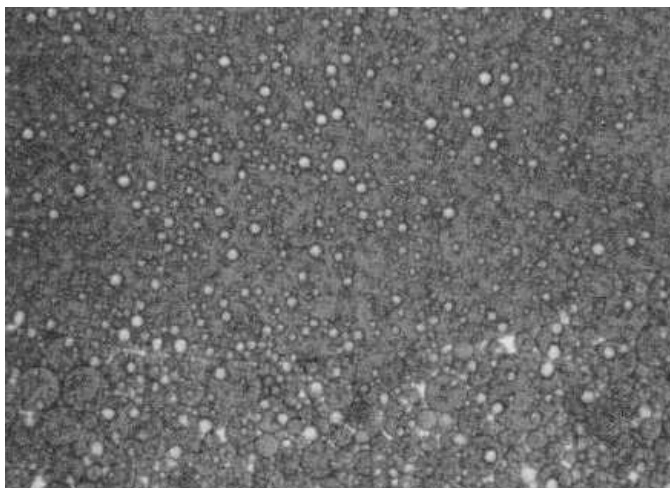


FIGURA 2.10 - FOTOGRAFIA DE UMA EMULSÃO DE PETRÓLEO A/O COM PARTÍCULAS VARIANDO DE 1 A 20 μm
FONTE: BRADLEY (2001)

2.2.3 Agentes emulsificantes do petróleo

Os agentes emulsificantes são componentes de superfície ativa, que se ligam à superfície da gota de água e diminuem a tensão interfacial óleo/água. Quando energia é adicionada à mistura por agitação, as gotas da fase dispersa são quebradas em pequenas gotas (Bradley, 2001).

Há muitas teorias sobre a natureza dos agentes emulsificantes presentes nas emulsões de petróleo. Alguns são os asfaltenos, pouco solúveis em óleo, mas muito atraídos pela água. Os asfaltenos se desprendem da solução e se ligam às gotas de água formando um filme espesso que as envolvem, prevenindo que entrem em contato, evitando desta maneira que as gotas coalesçam quando colidirem (Bradley, 2001).

Os compostos de baixa massa molar, hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos (apolares) contendo grupos funcionais polares em suas moléculas, reduzem a tensão interfacial entre o óleo e a água, o que facilita a emulsificação. As resinas que são mais polares que os asfaltenos, e contêm grandes teores de oxigênio, enxofre e nitrogênio, apresentam grande afinidade pelas moléculas de asfaltenos auxiliando na estabilidade das emulsões. Por fim, os ácidos naftênicos, que são ácidos carboxílicos, possuem propriedades anfífilas, sendo os principais responsáveis pela redução da tensão interfacial, geração e estabilização de emulsões de petróleo (Bradley, 2001).

Os sólidos que possuem afinidade por óleo tais como, areia, lodo, partículas de argilito, parafinas cristalizadas, ferro, zinco, sulfato de alumínio, carbonato de cálcio, sulfato de ferro, e materiais similares que ficam na interface óleo/água também agem como agentes emulsificantes. Estas substâncias geralmente se originam da formação oleosa e podem ser obtidas a partir do resultado da inibição de corrosão efetiva. Para que haja a estabilização estas partículas devem ser menores, ao menos uma ordem de grandeza em relação às gotas da emulsão (Bradley, 2001).

A maioria das emulsões de petróleo são dinâmicas, transitórias e termodinamicamente instáveis, quando a água dispersa coalesce e se separa, a energia livre total decresce. Apenas pela presença de um filme emulsificante introduz-se uma barreira que previne o processo de quebra ou separação (Schramm, 1992).

As características de uma emulsão mudam continuamente desde o tempo de formação até o instante em que a emulsão estabiliza completamente. Isto ocorre devido aos inúmeros tipos de materiais adsorvidos, que são provenientes da rocha reservatório, no óleo. Isto também se deve à taxa de adsorção de uma emulsão e à presença destes materiais na interface, que podem variar com o processo de escoamento. Além disso, as características podem ser alteradas de acordo com a variação de temperatura, pressão e grau de agitação (Bradley, 2001).

2.2.4 Transporte de óleos pesados

O uso de emulsões O/A para reduzir a viscosidade de óleos pesados permite o transporte em linhas convencionais, sem a utilização de aquecimento do óleo em bancos de trocadores de calor ao longo da linha. Os benefícios dessas emulsões podem ser aplicados no transporte do óleo e no aumento de taxas de produção de óleo cru (Schramm, 1992).

A redução na viscosidade pela emulsão O/A pode chegar a mais de duas ordens de grandeza, como mostra a FIGURA 2.11. Por razões econômicas é desejável transportar mais óleo e a menor quantidade de água possível. Para manter a viscosidade da emulsão abaixo do requerido nas especificações das linhas de transporte (tipicamente por volta de 400 Centipoase na temperatura ambiente), há um valor máximo de 70 % a 75 % de óleo pesado, pois em valores maiores a

viscosidade se torna muito alta, pois com o aumento da fase interna a dissipação da energia de cisalhamento se torna maior. Utilizar emulsões O/A para reduzir a viscosidade está sendo avaliada como uma alternativa para o uso de diluentes ou calor, para facilitar o escoamento. Além disso, as emulsões inversas são menos suscetíveis à temperatura que as emulsões A/O. Outro fator importante é que ao partir o sistema de bombeamento da linha, após uma parada de emergência, a re-emulsificação do óleo não gera nenhum problema (Langevin *et al.*, 2004).

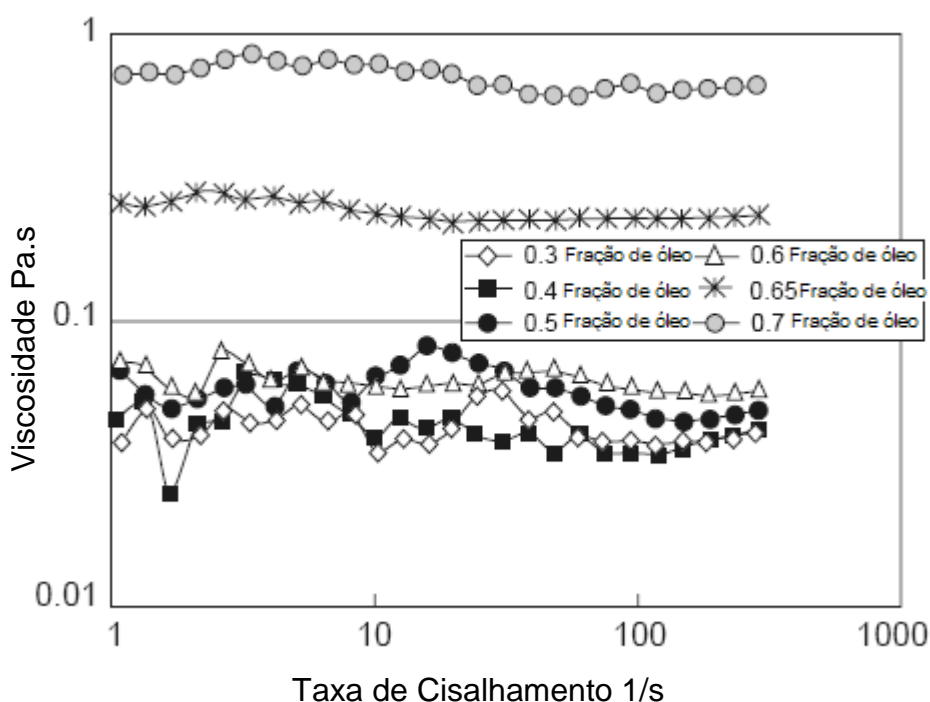


FIGURA 2.11 - VISCOSIDADE DE EMULSÕES O/A PELA TAXA DE CISALHAMENTO
FONTE: LANGEVIN *et al.*(2004)

A maior aplicação de emulsões de petróleo O/A para o transporte de óleo pesado é o ORIMULSION[®], processo desenvolvido pela PDV (*Petróleos de Venezuela*), em 1980. O ORIMULSION[®] é uma emulsão obtida com 30% de água e 70% de óleo pesado, o qual é utilizado diretamente na geração de energia de plantas termoeletricas (Salager *et al.*, 2001).

2.3 INVERSÃO DE FASE

A formação de emulsões através da inversão de fase é freqüentemente considerada um processo espontâneo, pois requer a adição de baixas quantidades de energia e as emulsões obtidas são geralmente bastante estáveis, com diâmetro médio de gotas da ordem de 1 μm e monodispersa. Esta vantagem reside na possibilidade de produzir emulsões concentradas, que possuem fase interna com fração volumétrica maior que 50 %. A inversão de fase ocorre no momento em que a fase contínua se torna a fase interna ou vice versa, isto ocorre com a mudança de alguma variável, por exemplo, temperatura, pressão, o uso de um co-surfatante, ou da proporção de água ou óleo (Calderon *et al.*, 2007).

2.3.1 Método PIT (*Phase Inversion Temperature*)

O método mais comum de inversão de emulsões é conhecido como PIT (temperatura de inversão de fase) e ocorre quando se atinge uma determinada temperatura. Este método baseia-se no comportamento de fase de surfatantes não-iônicos e a correlação existente entre a curvatura espontânea do surfatante e o tipo de emulsão obtida (Shinoda e Arai, 1964).

O método PIT explora o fato de que a afinidade do surfatante irá mudar com a temperatura e, por consequência, o tipo de emulsão. Uma emulsão A/O primeiramente preparada a alta temperatura, e então rapidamente resfriada abaixo da PIT, irá se tornar uma emulsão O/A sem a necessidade de agitação. Quando se está perto da PIT, a tensão interfacial decai drasticamente em três ordens de magnitude, promovendo a fragmentação das gotas, resultando em emulsões com tamanho médio de gotas pequeno. O principal inconveniente deste método é que se restringe a surfatantes não – iônicos (Calderon *et al.*, 2007).

2.3.2 Outros tipos de inversão de fase

O conceito de inversão de fase baseada na mudança da curvatura espontânea do surfatante, induzido pela temperatura, pode ser generalizado considerando-se qualquer parâmetro que influencie esta curvatura, por exemplo, salinidade, pH, presença de um co-surfatante e da natureza do óleo. Esta inversão é atingida por meio da formulação da emulsão. São dois os principais mecanismos de inversão: a inversão catastrófica, que ocorre apenas em emulsões que contêm surfatante e co-surfatante, e é acompanhada por uma grande mudança nas propriedades da emulsão, incluindo viscosidade e tamanho das gotas, é obtida quando a curvatura espontânea da camada da mistura surfatante – co-surfatante, que envolve as gotas, muda com a alteração da razão óleo/água. O tipo de emulsão formada vai de acordo com a fase adicionada. Por exemplo, a adição de água em uma emulsão A/O, inverterá para uma emulsão O/A (Aveyard *et al.*, 2003). O outro tipo é a inversão transicional descrita com maiores detalhes na seção a seguir.

2.3.3 Inversão transicional

A inversão transicional corresponde a uma mudança do HLD (desvio hidrofílico-lipofílico = SAD/RT), que é uma espécie de HLB que mede o desvio da formulação ótima, mantendo todas as outras variáveis constantes, incluindo WOR (razão água/óleo) e concentração de surfatante, o que significa que a hidrofobicidade ou hidrofiliicidade do surfatante será aumentada ou diminuída.

Historicamente a primeira descrição da inversão transicional foi feita por Shinoda e Arai (1964) quando introduziram o conceito de temperatura de inversão de fase (PIT) como uma evolução do HLB e a intenção de descrever numericamente o conceito de formulação. A temperatura de inversão de fase era inicialmente a temperatura na qual uma emulsão contendo surfatante não iônico polietoxilado muda de O/A para A/O. Depois, esse conceito foi reformulado para a temperatura na qual o surfatante muda de afinidade, passa de hidrofílico para lipofílico. De fato, a inversão ocorre na formulação ótima, que é um caso da temperatura ótima representada como T^* quando $HLD=0$, que é chamada de PIT e é apresentada na equação abaixo:

$$\text{HLD} = \alpha - \text{EON} + bS - k * \text{ACN} - \phi(A) + cT (T^* - 25) \quad (2.7)$$

$$(\text{PIT} - 25) = [\alpha - \text{EON} + bS - k * \text{ACN} - \phi(A)] / cT \quad (2.8)$$

A eq. (2.8) indica que PIT é uma característica do sistema SOW demonstrando a dependência dos grupos cabeça e cauda do surfatante, natureza do óleo, salinidade da fase aquosa, e do tipo e concentração do álcool utilizado como surfatante. Essa equação mostra que a PIT é uma expressão do HLD, onde cT não é realmente uma constante, mas uma fraca função do grau de etoxilação e da temperatura (Salager 2006):

$$\text{HLD} = cT (T - \text{PIT}) \quad (2.9)$$

A temperatura pode ser alterada, mantendo todas as outras variáveis constantes. Contudo, a temperatura afeta essencialmente todas as interações e às vezes dificulta a interpretação dos resultados (Salager, 2006).

O HLD pode ser variado mudando qualquer variável da equação (2.7), o que é totalmente factível quando WOR e a concentração do surfatante são constantes. Desde que a mudança em qualquer outra variável implique na adição ou substituição de alguma substância, esta deve ser feita com cuidado para não alterar significativamente o WOR e a concentração do surfatante, bem como as outras variáveis suscetíveis ao processo de diluição (Salager, 2006).

Na FIGURA 2.12, quando o HLD é mudado continuamente ao longo do caminho 1 ou 1' (próximo de $\text{WOR}=1$) com a concentração de surfatante constante, ou com uma baixa taxa de variação, as experiências mostram que a dinâmica da inversão ocorre na formulação ótima, qualquer que seja a variável usada para produzir a variação. Isso é provavelmente devido ao fato de que as emulsões são bem estáveis quando o $\text{HLD}=0$. Esse caminho é chamado de inversão transicional (Salager, 2006).

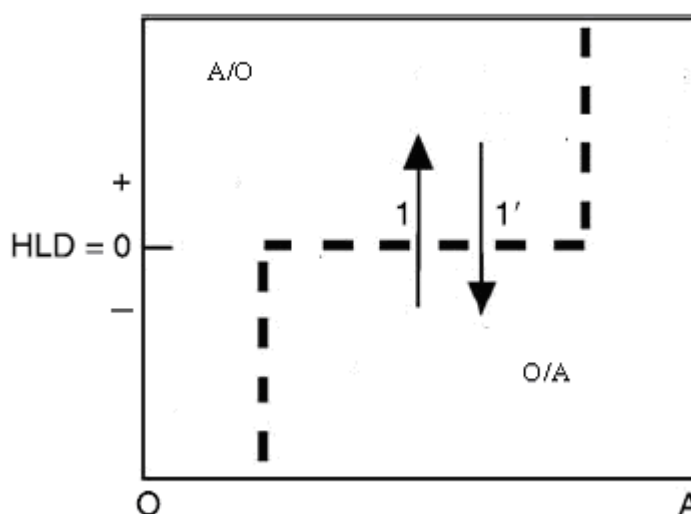


FIGURA 2.12 - CAMINHO DA INVERSÃO TRANSICIONAL
FONTE: SALAGER (2006)

2.3.4 Inversão transicional utilizando partículas sólidas

Binks e Lumsdom (2000 (b)) estenderam o conceito de HLB para sistemas estabilizados por sólidos inorgânicos. Da mesma forma que a afinidade do surfatante pela água ou óleo pode ser quantificada pelo HLB, as partículas esféricas podem ser quantificadas pelo ângulo de contato. Tambe e Sharma (1993) demonstraram a inversão transicional de fase em sistemas de carbonato de cálcio, sulfato de bário, bentonita e sílica modificada pela adição de ácido esteárico. Binks e Lumson (2000(c)) aplicaram inversão de emulsões utilizando misturas de partículas hidrofílicas e hidrofóbicas, por inversão transicional de fase de O/A para A/O e vice versa, apenas com o aumento da quantidade de partículas e chegaram à conclusão que as emulsões invertidas dessa forma são extremamente estáveis à coalescência. Kruglykov e Nushtayeva (2004) calcularam o HLB de emulsões estabilizadas por partículas sólidas através da histerese dos ângulos de contato e as condições para que a inversão ocorra.

Estudos mais recentes feitos por Hannisdal *et al.* (2006) demonstraram a influência de partículas recobertas por asfaltenos e resinas do petróleo em relação à eficiência de estabilização de emulsões com partículas sem recobrimento. Os resultados mostraram que a presença destes compostos contribui com a inversão transicional em emulsões de água e óleo (heptano e tolueno).

2.3.5 Inversão combinada

Os mecanismos de inversão transicional e catastrófica não são fáceis de separar em casos reais. Em alguns momentos tanto a formulação como a temperatura e WOR são alteradas na inversão. Isto é fácil de verificar na prática, por exemplo, pela a adição de uma fase com temperatura e uma composição que altera a formulação. Dependendo da exata posição onde se cruza a fronteira da inversão, pode ser transicional ou catastrófico o fenômeno principal, ou em casos intermediários em que os regimes transicional e catastrófico se sobrepõem (Calderon *et al.*, 2007).

2.4 REOLOGIA DAS EMULSÕES

O comportamento reológico de uma emulsão pode ser Newtoniano ou não Newtoniano dependendo da composição. Em valores de concentração de fase dispersa baixos até moderados, as emulsões exibem comportamento Newtoniano. Já na faixa de altas concentrações, a emulsões possuem comportamento não Newtoniano (Schramm, 1992).

2.4.1 Classificação dos fluidos viscosos

A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação, define o comportamento reológico dos líquidos considerados puramente viscosos, podendo ser representada graficamente pela Curva de Fluxo, que é o registro gráfico onde se mostra como a tensão de cisalhamento varia em função da taxa de deformação, representada na FIGURA 2.13 para alguns tipos de fluidos (Machado, 2002).

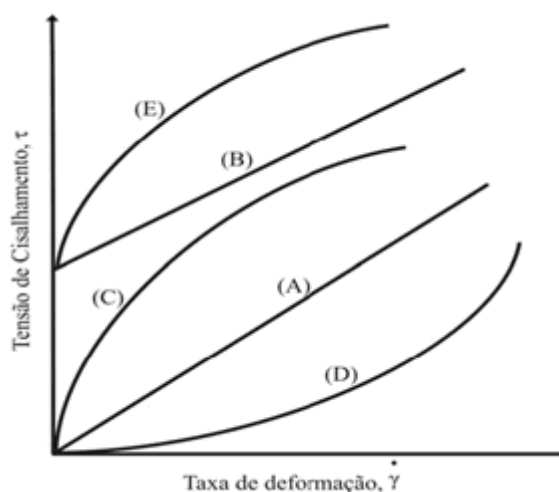


FIGURA 2.13 - CURVAS DE FLUXO DE ALGUNS TIPOS DE FLUIDOS: (A) NEWTONIANO; (B) BINGHAMIANO OU PLÁSTICO IDEAL; (C) PSEUDOPLÁSTICO; (D) DILATANTE; E (E) PSEUDOPLÁSTICO COM LIMITE DE ESCOAMENTO.

FONTE: MACHADO (2002)

Todas as curvas da figura acima, exceto a curva (A), se referem a tipos ou modelos de fluidos não-Newtonianos.

2.4.2 Fluido Newtoniano

Considera-se fluido Newtoniano aquele que sua viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação é constante. São exemplos de fluidos Newtonianos o ar, a água, os óleos finos e seus derivados, a glicerina, etc. (Machado, 2002).

Matematicamente, os fluidos Newtonianos são definidos pela equação:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.10)$$

Onde:

μ = viscosidade dinâmica absoluta

τ = tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

2.4.3 Fluido Não-Newtoniano

Todo fluido cuja relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação não é constante é denominado não-Newtoniano, considerando ainda a temperatura, pressão e o escoamento laminar. Estes fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e correlação com algum modelo matemático. A viscosidade varia com a magnitude da taxa de cisalhamento, e é definida pela equação a seguir (Machado, 2002):

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.11)$$

Onde:

η_{ap} = viscosidade aparente

2.4.4 Modelo de Bingham

O modelo de Bingham requer a aplicação de uma tensão mínima para que haja uma deformação. A expressão que define a viscosidade aparente do fluido de Bingham é dada pela equação (2.12). Onde η_p , viscosidade plástica, e τ_L , limite de escoamento, são os parâmetros reológicos deste tipo de fluido (Machado, 2002).

$$\tau = \eta_p \dot{\gamma} + \tau_L \quad (2.12)$$

2.5.5 Modelo de Ostwald de Waale (Pseudoplástico/Dilatantes)

O modelo de Ostwald ou fluido de potência é o que melhor representa a maioria das emulsões. Este comportamento reológico é representado pela variação da lei da potência em que a tensão de cisalhamento, τ , é proporcional à taxa de cisalhamento elevada a “n” (Machado, 2002):

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad \text{ou} \quad \eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.13)$$

Onde:

k = índice de consistência

η_{ap} = viscosidade aparente

Em fluidos Newtonianos ($n=1$) “ k ” representa a viscosidade, e para fluidos não-Newtonianos, a viscosidade aparente (η_{ap}) a cisalhamento de 1 s^{-1} . Em emulsões concentradas o índice de fluidez “ n ” ($n < 1$), indica um comportamento pseudoplástico. O valor maior que um de “ n ” representa os fluidos dilatantes, que são pouco freqüentes na indústria do petróleo (Machado, 2002).

A pseudoplasticidade é um decréscimo acentuado na viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada. Isto pode significar que, para certa força ou pressão uma maior quantidade de massa pode escoar, ou com uma menor quantidade de energia pode-se sustentar o escoamento (Machado, 2002).

Já o valor do índice de consistência, k , indica o grau de resistência do fluido durante o escoamento, e quanto maior for valor, maior será a dificuldade de o fluido escoar. As emulsões e as soluções de polímeros são exemplos de fluidos pseudoplásticos da indústria de petróleo, enquanto que algumas pastas de cimento e dispersões de polímeros ou resinas apresentam comportamento dilatante (Machado, 2002).

A equação 2.13, é facilmente linearizada, utilizando o logaritmo neperiano em ambos os lados da equação:

$$\ln(\tau) = \ln(k \dot{\gamma}) + \ln(n) \quad (2.14)$$

Num gráfico com o $\ln(\dot{\gamma})$ no eixo das abscissas e o $\ln(\tau)$ nas ordenadas, o coeficiente angular determinará o valor de n . O coeficiente linear será o valor de k obtido pelo ponto de interseção do eixo vertical com a reta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Sólidos

A seleção do material particulado baseou-se nas literaturas mais recentes, que levaram em conta a hidrofiliicidade e hidrofobicidade. Previamente foi realizado um estudo onde foram empregados dois tipos de partículas hidrofóbicas para a estabilização de emulsões A/O, e três tipos de sólidos hidrofílicos para inversão, sendo que deram melhores resultados, a bentonita sódica e o Aerosil® 200, as selecionadas no presente trabalho.

A bentonita é um material formado principalmente de argilo-minerais do grupo montmorilonita. O cátion adsorvido pode ser de sódio ou de cálcio que confere ao material o caráter hidrofílico (Lemos *et al.*, 2005). Neste estudo foi utilizada a bentonita sódica, por possuir maior aplicação no meio industrial.

O Aerosil® é composto sílicas calcinadas hidrofílicas, fornecidas pela Degussa, fabricada a partir de uma contínua hidrólise por chama do tetracloreto de silício resultando em dióxido de silício sintético amorfo. Os grupos siloxano e silanol podem ser encontrados na superfície do sólido Aerosil®, onde os grupos de silanol proporcionam o efeito hidrofílico. Através de reações dos grupos de silanol com vários grupos de organosilanos e siloxanos é possível modificar a superfície das partículas (Binks, 2002). O Aerosil® 200 é uma sílica sem modificação.

TABELA 3.1- PARTÍCULAS SÓLIDAS

Partículas	Afinidade	Área específica BET (m ² /g)	Diâmetro médio de partículas
Aerosil® 200	hidrofílica	200	12 nm
Bentonita Sódica	hidrofílica	18,8	7,11 µm

FONTE: DEGUSSA (2009), BENTONIT UNIÃO(2009)

3.1.2 Água

Para representar de maneira aproximada a salinidade da água de produção, que possui salinidade alta, foi utilizada uma solução aquosa a partir de água destilada com concentração 50 g.L^{-1} de cloreto de sódio P.A. VETEC.

3.1.3 Petróleo

As amostras de petróleos, oriundos da Bacia de Campos – Rio de Janeiro, utilizados nos experimentos foram fornecidas pela Petrobras S/A. O petróleo C é uma amostra de emulsão A/O formada em campo apresentando um teor maior de água. As características dos petróleos estão apresentadas na TABELA 3.2, e as tensões superficiais e interfaciais dos petróleos A e B, e da água salgada são apresentadas na TABELA 3.3, segundo metodologia descrita por Lida (2007). Os petróleos são denominados por PA, PB, PC.

TABELA 3.2- CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS CRU

Parâmetros	PA	PB	PC
SARA			
Saturados %(m/m)	45,6	39,0	43,0
Aromáticos %(m/m)	30,5	38,0	34,3
Resinas %(m/m)	20,8	21,2	19,2
Asfaltenos %(m/m)	3,1	1,8	3,54
Água emusificada%(m/m)	0,64	1,69	46,09
grau API	24,21	18,75	20,5

FONTE: CENPES/ PETROBRAS S/A (2008)

TABELA 3.3- VALORES DAS TENSÕES SUPERFICIAIS E INTERFACIAIS DOS ÓLEOS CRU E DA ÁGUA

Petróleo	Tensão Superficial (mN/m)		Tensão Interfacial (mN/m)
	Água 50g/L de NaCl	Petróleo	
A	67,302	27,665	8,008
B	67,302	30,101	18,302

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo das Emulsões A/O

Primeiramente, se utilizou um sistema modelo para compreensão da inversão transicional. O sistema modelo foi composto de diesel fornecido pelo LACAUT ets (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos). Após isto, teve início o estudo com dois tipos de petróleo pesado (Soares, 2009).

As emulsões A/O do PA e PB foram preparadas, a temperatura de 60 °C, com 50% v/v de água salina contendo 50 g.L⁻¹ de NaCl. Para o preparo das emulsões foi utilizado um homogeneizador Silverson L4RT (FIGURA 3.1, equipamento utilizado no EMULTEC) na condição de rotação de 10 000 rpm por três minutos. Nesta condição de preparo a mistura óleo-água foi submetida a taxas de cisalhamento de até 20 600 s⁻¹ (valor calculado com auxílio dos APÊNDICES A e B, e com a equação 2.6 e a FIGURA 2.6, ver APÊNDICE D para exemplo de cálculo). Após o preparo, foi avaliada a estabilidade das emulsões geradas, em condição estática, por quatro horas a 60 °C.

Na inversão das emulsões, acrescentou-se Aerosil® 200 partindo de 0,5 %m/m em relação à água e a Bentonita Sódica de 1,0 %m/m, baseando-se no estudo anterior (Soares, 2009). A mistura foi agitada da mesma maneira.



FIGURA 3.1 - FOTOGRAFIA DO HOMOGENEIZADOR SIVERSON L4RT UTILIZADO NESTE TABALHO

3.2.2 Distribuição do tamanho de gotas

A distribuição do tamanho de gotas das emulsões A/O foi feita no Malvern Mastersizer 2000 (FIGURA 3.2 equipamento utilizado no CENPES/PETROBRAS), a qual juntamente com a tensão interfacial tem o objetivo de determinar a taxa de cisalhamento, de maneira indireta com o auxílio da equação 2.6, no preparo da emulsão e verificar a energia empregada.



FIGURA 3.2 - FOTOGRAFIA DO MALVERN MASTERSIZER 2000
FONTE: Malvern (2009)

Utiliza-se a técnica de difração de laser baseada no princípio de que as partículas passando através de um feixe de laser dispersam a luz em um ângulo que seja relacionado diretamente ao seu tamanho. À medida que o tamanho de partícula diminui, o ângulo observado da dispersão aumenta de forma logarítmica. A intensidade observada para dispersar é também dependente do tamanho de partícula e diminui, a uma boa aproximação, em relação à área da seção transversal da partícula. As partículas grandes dispersam a luz em ângulos próximos com uma intensidade elevada, enquanto que as partículas pequenas dispersam em ângulos mais largos, mas com intensidade menor (Schramm, 2005).

A medida preliminar realizada dentro de um sistema de difração de laser é a captação dos dados de dispersão da luz nas partículas sob o estudo (FIGURA 3.3). Um sistema típico consiste (Malvern, 2009):

- Um laser para ser uma fonte de luz consistente, intensa e com comprimento de onda fixo.
- Um sistema de disposição de amostra, para assegurar que o material sob o teste passe através do feixe de laser de forma homogênea.
- Uma série de detectores, que são usados para medir a luz produzida em uma escala larga de ângulos.

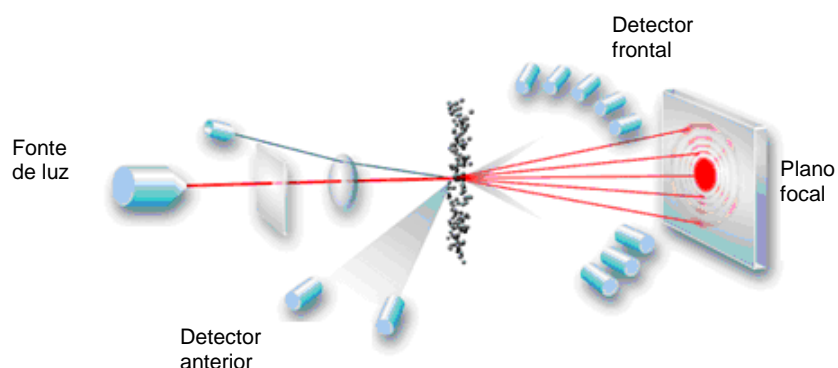


FIGURA 3.3 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO MALVERN MASTERSIZER 2000
 FONTE: Malvern (2009)

3.2.3 Estabilidade e caracterização das emulsões inversas de petróleo

A determinação da quantidade necessária de sólidos para inverter a emulsão foi obtida de maneira indireta pela medida da condutividade utilizando-se condutivímetro Schott handylab LF 1, com a sonda de vidro, especial para medidas de hidrocarbonetos (FIGURA 3.4), equipamento utilizado no EMULTEC. Com o auxílio do condutivímetro foi possível distinguir emulsões O/A de A/O, tendo em vista que a condutividade é alta quando a fase contínua (externa) é a fase aquosa, e praticamente nula quando o óleo é a fase contínua (Schramm, 2005).



FIGURA 3.4 - FOTOGRAFIA DO CONDUTIVIMETRO, COM A SONDA DE VIDRO

A estabilidade da emulsão inversa foi determinada a partir da medição do tempo para se formar duas fases: 4 horas (objetivo de verificar a viabilidade para a

produção) e 24 horas (para verificar a viabilidade para o transporte), em banho aquecido inicialmente a 60 °C.

A avaliação da estabilidade a 20 °C sob condição dinâmica foi realizada sob agitação em incubadora por 24 h a 150 rpm, para reproduzir a condição de escoamento.

3.2.4 Visualização das emulsões

Com o intuito de visualizar as emulsões A/O e O/A, tirou-se uma pequena amostra com a ajuda de uma pipeta de Pasteur e a colocou-se sobre uma lâmina de vidro 26x76 mm na forma de pequenas gotas. A lâmina foi levada ao microscópio óptico Olympus U-SPT (FIGURA 3.5) equipamento utilizado no CEPPA, obtendo-se fotos aumentadas até 50 vezes em toda a sua região.



FIGURA 3.5 - FOTOGRAFIA DO MICROSCÓPIO ÓPTICO OLYMPUS U-SPT

3.2.5 Reologia da Emulsão

A viscosidade aparente dos petróleos e das suas emulsões, com teor de água de 50 %, foi determinada com Reomêtro Haake, modelo Rheo Stress-1 (FIGURA 3.6), acoplado a um microcomputador, um banho Thermo Haake C50P

(FIGURA 3.7 A) que utiliza o controle *FuzzyStar* possuindo uma adaptação neural que usa a lógica *fuzzy*, dentro de um processador de 16-bit para o controle da temperatura ultra robusto com precisão de mais ou menos 0.01 K (Thermo, 2009). Acoplado ao reomêtro está o medidor de cilindro coaxial Z20 DIN (FIGURA 3.7 B) equipamentos utilizados no CENPES/PETROBRAS. Foram selecionadas cinco taxas de cisalhamento, entre 20 s^{-1} e 120 s^{-1} , e nove temperaturas compreendidas na faixa entre $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (4, 8, 12, 15, 20, 30, 40, 50, 60 $^{\circ}\text{C}$).

Em cada taxa de cisalhamento efetuou-se três medidas, obtendo-se a média aritmética e o desvio padrão. Os resultados da viscosidade foram inseridos na equação 2.13 para a obtenção dos índices de consistência (k) e índice de comportamento (n). A partir dos valores de k e n , a viscosidade aparente foi recalculada para as taxas de cisalhamento de 20 s^{-1} , 50 s^{-1} , 80 s^{-1} , 120 s^{-1} e 250 s^{-1} , com o objetivo de atender os critérios de produção de petróleo das emulsões de O/A e A/O.



FIGURA 3.6 - FOTOGRAFIA DO REOMÊTRO RS-1

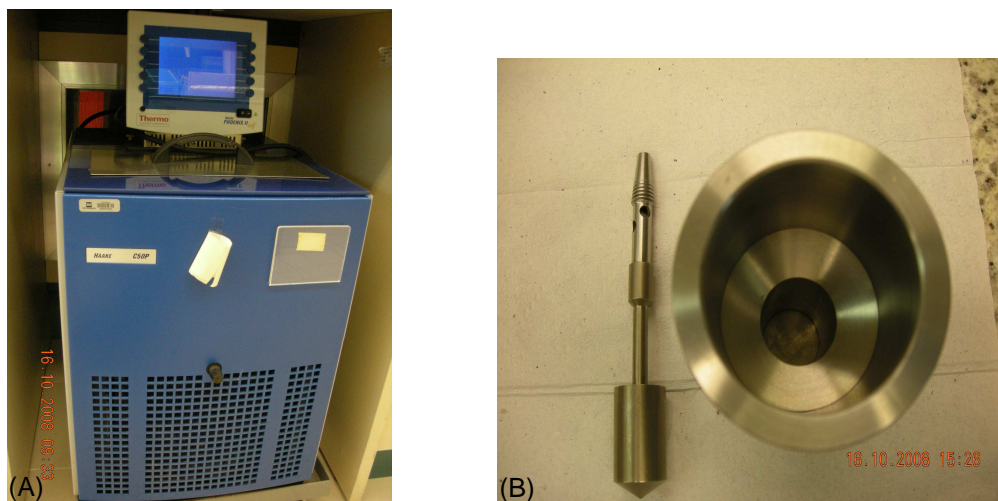


FIGURA 3.7 - FOTOGRAFIA (A) BANHO THERMO HAAKE C50P DO MEDIDOR E (B) COPO Z20 DIN

3.2.6 Inversão de uma Emulsão de Campo

Com base nos resultados obtidos com o PA e PB, buscou-se uma aplicação para os resultados, foram feitos testes de inversão com uma emulsão formada em campo. Houve modificações no preparo, pois, a emulsão já estava pronta, e era proveniente de um campo de produção. O Aerosil® 200 foi dissolvido previamente em um volume de água, para que fosse possível a dispersão do sólido hidrofílico, esta solução era adicionada em 90 mililitros de emulsão, o tempo de agitação foi diminuído em 50%, passando de 3 minutos para 1,5 minutos. Os limites para a concentração de partículas foi de 0,5 %(m/m) e 1 %(m/m), e os volumes de água 10 mL e 20 mL. Também foi montado um planejamento experimental 2² para se observar quando a inversão era atingida. Determinou-se a quantidade de água na emulsão inversa por titulação *Karl Fischer* seguindo a norma ASTM 4377-00.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes de inversão exploratórios foram conduzidos com o PA, sendo este o que apresentava menor viscosidade. Para o PB foram aplicados os resultados obtidos com o PA, da maneira ilustrada pela FIGURA 4.1.

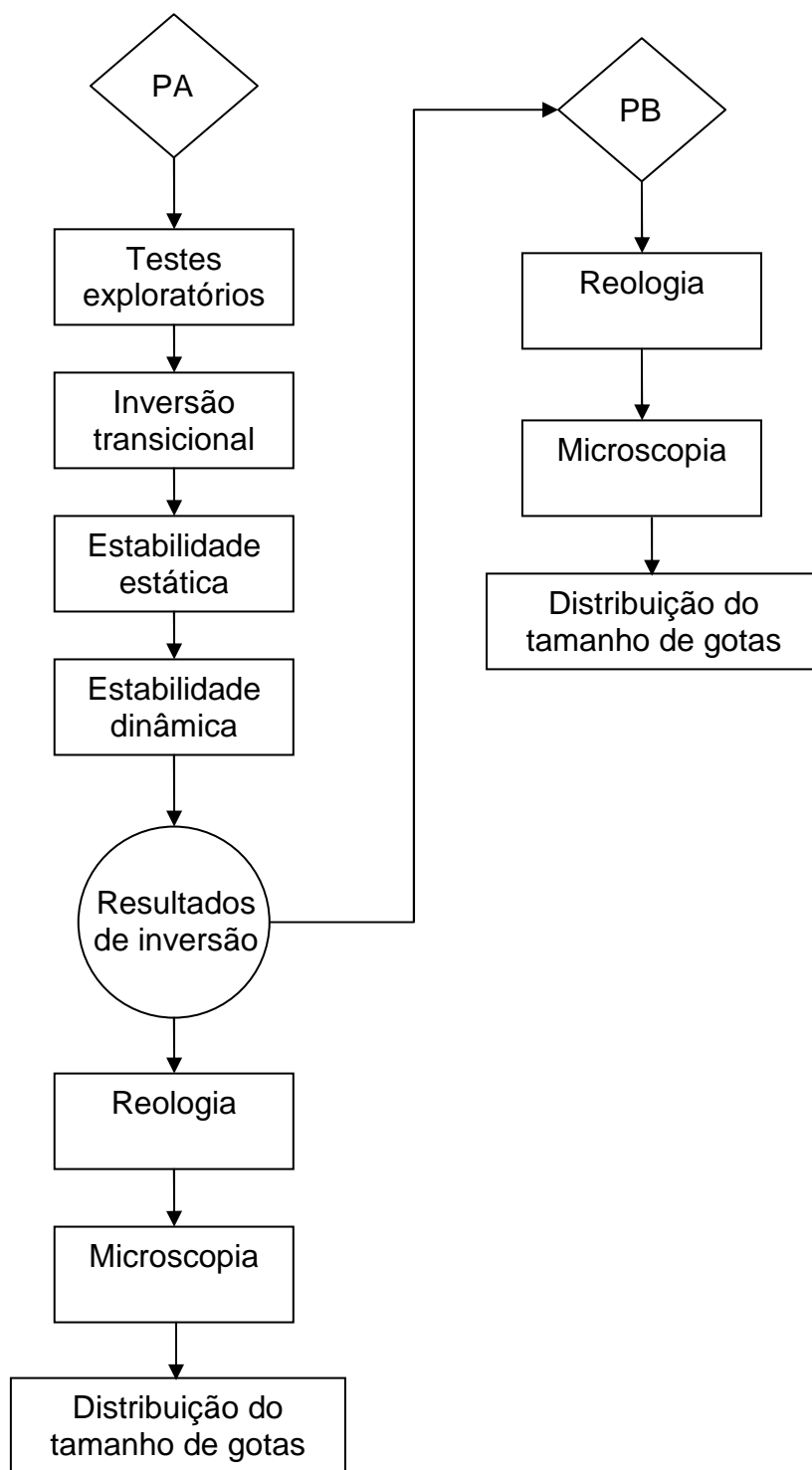


FIGURA 4.1 - FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS

4.1 INVERSÃO TRANSICIONAL

A FIGURA 4.2 (a) demonstra como a condutividade das emulsões do PA variou com a adição de bentonita sódica em água e a FIGURA 4.2(b) com a adição de Aerosil® 200. A condutividade baixa indica emulsões A/O, e o súbito aumento da condutividade em três ordens de grandeza corresponde à formação de emulsões O/A. O ponto de inversão da bentonita sódica ficou entre 3 e 4 % (m/m), e para o Aerosil® 200, ficou entre 0,25 e 0,5 % (m/m).

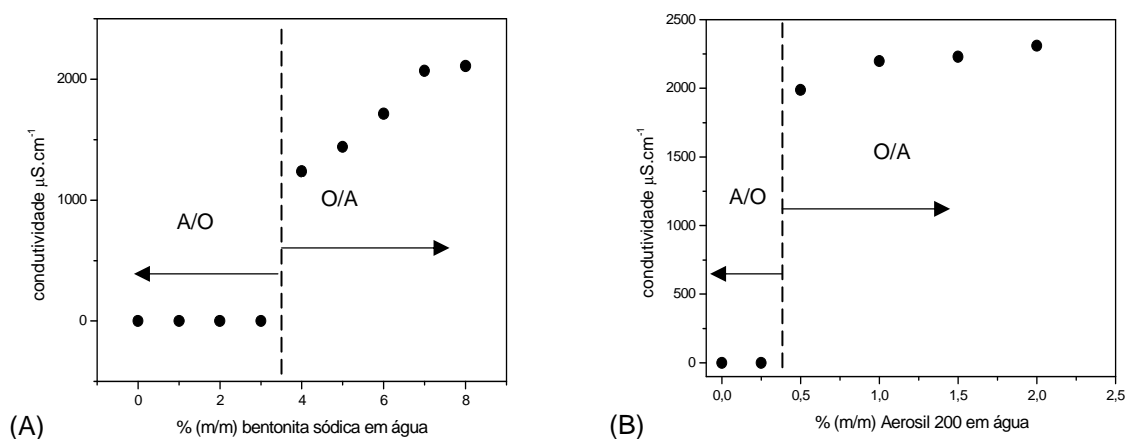


FIGURA 4.2 - CONDUTIVIDADE DE EMULSÕES O/A E O/A EM FUNÇÃO DE SÓLIDOS ADICIONADOS EM ÁGUA. (A) BENTONITA SÓDICA, (B) AEROSIL® 200

A quantidade quatro vezes maior de bentonita sódica necessária para inverter a emulsão se deve à natureza distinta dos dois sólidos, o que pode ser observado na TABELA 3.1, o Aerosil® 200 é um sólido nanométrico e possui uma área superficial 100 vezes maior, o que reflete na estabilidade das emulsões formadas, discutida no próximo item.

4.2 ESTABILIDADE ESTÁTICA

A estabilidade em banho estático por 4 e 24 horas, à temperatura de 60 °C pode ser observada na FIGURA 4.3 para o Aerosil® 200, e na FIGURA 4.4 (a) e (b) para a bentonita sódica. A ordenada é a fração da água ou óleo nas emulsões formadas. A fração de água foi obtida do *creaming* para emulsões O/A e

coalescência para emulsões A/O. A fração como óleo foi obtida da sedimentação para emulsões A/O ou coalescência para emulsões O/A.

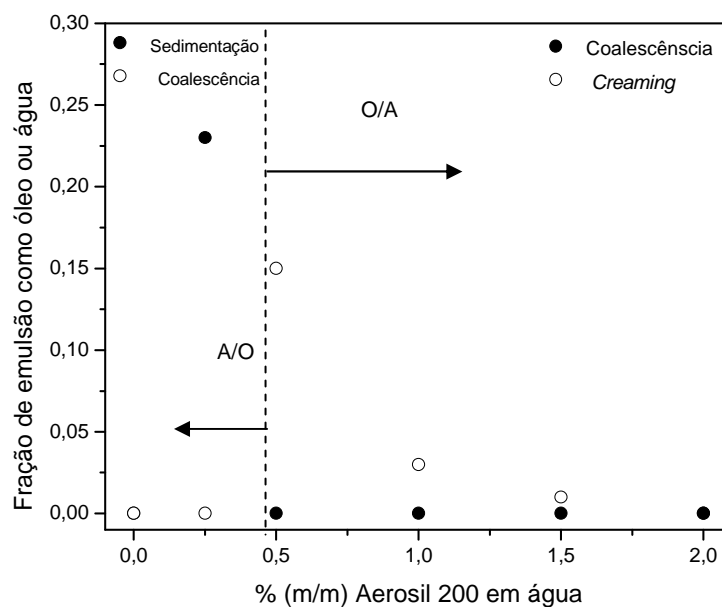
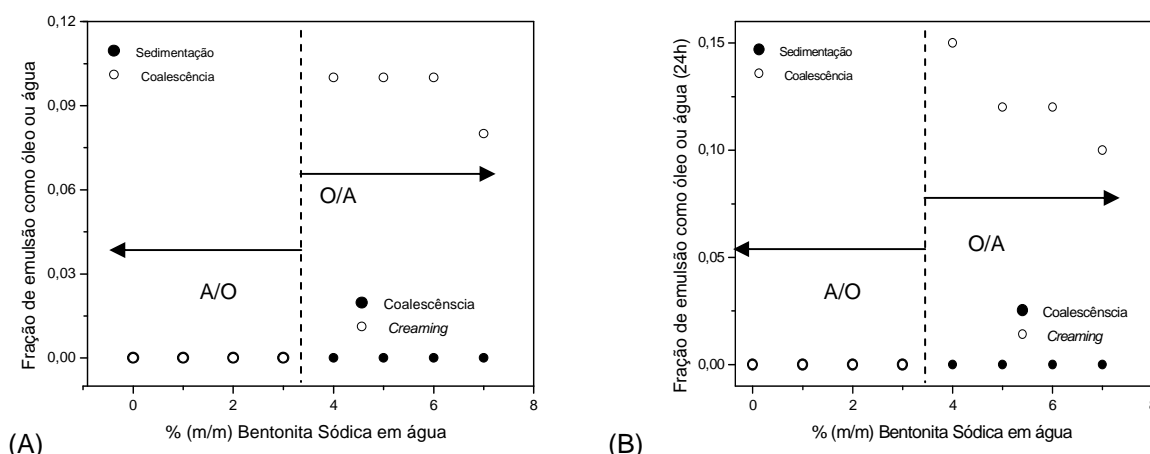


FIGURA 4.3 - ESTABILIDADE PARA 4 h E 24 h A 60 °C EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AEROSIL® 200 ADICIONADO. PARA EMULSÕES A/O OS PONTOS FECHADOS REPRESENTAM A ESTABILIDADE EM RELAÇÃO À SEDIMENTAÇÃO E, OS ABERTOS, A COALESCÊNCIA. PARA EMULSÕES O/A OS PONTOS ABERTOS REPRESENTAM A ESTABILIDADE EM RELAÇÃO AO CREAMING E, OS FECHADOS, EM RELAÇÃO À COALESCÊNCIA.

O Aerosil® 200 obteve o mesmo comportamento para quatro e vinte quatro horas e foi representado em um gráfico apenas. Com a bentonita sódica teve comportamentos distintos nas duas medidas, apresentados na FIGURA 4.3.



Todas as emulsões foram completamente estáveis à coalescência. A estabilidade em relação à sedimentação em emulsões A/O com Aerosil® 200 diminuiu com a proximidade da inversão.

Em contraste, logo após a inversão o *creaming* decresce com a adição de mais partículas, o que se deve à diminuição do tamanho das gotas, o que confere uma maior estabilidade à emulsão, fato também observado por Binks e Lumsdon (d) (2000).

A maior estabilidade para as partículas de Aerosil® 200 em relação à bentonita sódica deve-se principalmente ao tamanho das partículas, que são distintos um do outro, e está correlacionada diretamente com o tamanho das gotas formadas na emulsão. Geralmente a estabilidade global é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Quanto menor o diâmetro maior será a eficiência de empacotamento e, por consequência, a produção de uma camada protetora mais homogênea (Hunter *et al.*, 2008). Comparando-se os tempos, a estabilidade do Aerosil® 200 se manteve a mesma. Para a bentonita sódica, houve um maior *creaming*, para 24 h comparando com 4 h, formando emulsões mais instáveis.

Em relação ao PB foram realizados ensaios qualitativos para verificar a estabilidade estática a 60 °C nas emulsões inversas formadas. Os resultados são apresentados na TABELA 4.1, obtendo comportamentos semelhantes ao do PA. A

única diferença foi para o Aerosil® 200 que formou emulsões inversas mais estáveis para o PB, pois a fração separada foi menor quando comparada com a do PA.

TABELA 4.1 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES O/A DO PB

Sólido	4 horas	24 horas
Aerosil® 200 0,5 %(m/m)	Não houve <i>creaming</i>	Houve <i>creaming</i>
Bentonita sódica 4 %(m/m)	Houve <i>creaming</i>	Houve <i>creaming</i>

4.3 ESTABILIDADE DINÂMICA

Tendo em vista os resultados anteriores, para a bentonita sódica, testou-se a estabilidade dinâmica de emulsões inversas com bentonita sódica, mediante agitação na incubadora com a temperatura a 20 °C para verificação da viabilidade para o escoamento. Os testes não se aplicaram para o Aerosil® 200, pois suas emulsões com agitação manual voltavam a ser estáveis. Os testes com a bentonita foram executados com concentrações altas, acima do necessário para inversão, 6, 7 e 8 %(m/m). Estas emulsões mesmo com uma quantidade de sólidos considerável desestabilizaram por *creaming*. A idéia deste teste era verificar se uma emulsão inversa, já formada, se mantém estável.

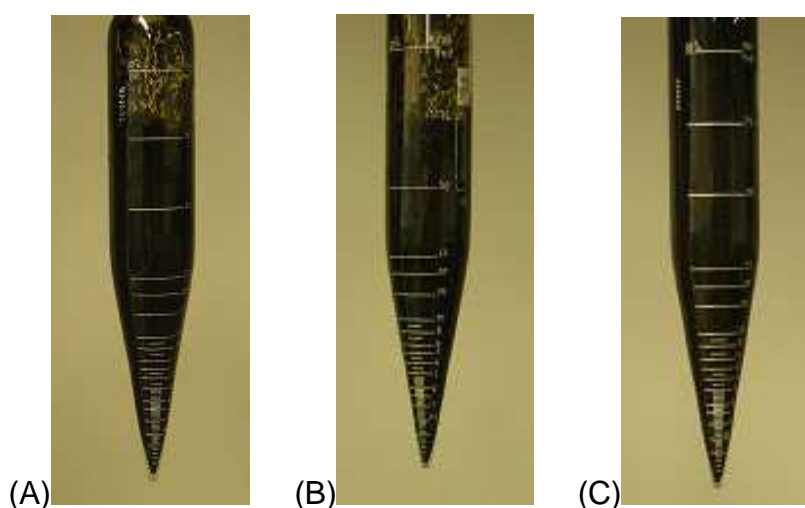


FIGURA 4.5 - FOTOS DAS EMULSÕES INVERTIDAS COM BENTONITA, APÓS A AGITAÇÃO DE 24 h A 20 °C. (A) 6, (B) 7 E (C) 8 %(m/m)

Após 24 h de agitação todas tiveram o mesmo comportamento em relação à estabilidade, ou seja, emulsão com uma fase visível apenas, e tiveram condutividade semelhante à apresentada na FIGURA 4.2 (A).

4.4 CURVAS REOLÓGICAS

Com o intuito de utilizar a menor quantidade de sólidos na inversão, os testes reológicos foram conduzidos com a mínima quantidade necessária para a inversão. No caso do Aerosil® 200 foi de 0,5 %(m/m) e, para a bentonita sódica, 4 %(m/m).

Para a visualização do comportamento dos fluidos de acordo com a temperatura, foram gerados gráficos para o óleo puro, emulsão A/O 50 %(v/v) de água, emulsão O/A invertida com Aerosil® 200 e O/A invertida com bentonita sódica, separados em sub - tópicos para cada petróleo.

4.4.1 Reologia do PA e de sua emulsão A/O

A reologia do PA e de sua emulsão A/O, apresentada nas FIGURAS 4.6, 4.7 e TABELAS 4.2, 4.3, 4.4 têm como objetivo demonstrar como se comportam o óleo cru e a emulsão A/O, que é formada espontaneamente em sistemas de produção, e verificar os efeitos da temperatura e taxa de cisalhamento.

TABELA 4.2 - REOLOGIA DO PA

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em Pa			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	0,38	0,94	1,49	2,23
50,0	0,61	1,51	2,41	3,61
40,0	0,99	2,47	3,95	5,93
30,0	1,66	4,16	6,64	9,96
20,0	2,98	7,45	11,89	17,81
15,0	4,20	10,46	16,73	25,14
12,0	5,28	13,17	21,06	31,60
8,0	7,30	18,24	29,18	43,78
4,0	10,26	25,62	40,99	61,42

O comportamento reológico observado na FIGURA 4.6 é de um fluido Newtoniano, pois, com o acréscimo da taxa de cisalhamento a tensão se comporta de forma linear, comumente observado em petróleos desidratados. O efeito da temperatura, que é um parâmetro que está diretamente relacionado com a energia interna, provoca reduções gradativas na tensão de cisalhamento.

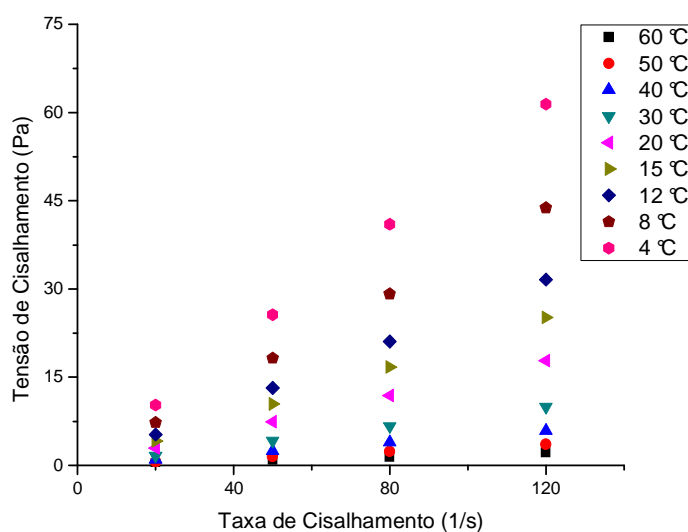


FIGURA 4.6 - CURVAS REOLÓGICAS DO PA

TABELA 4.3 - REOLOGIA DA EMULSÃO A/O DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em Pa			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	4,28±0,06	10,45±0,10	16,87±0,17	25,65±0,30
50,0	7,72±0,11	18,28±0,03	28,48±0,09	41,48±0,08
40,0	13,73±0,21	31,45±0,07	47,08±0,11	66,03±0,12
30,0	25,36±0,13	54,24±0,20	78,91±0,22	108,37±0,55
20,0	49,84±0,81	98,59±0,14	139,10±0,56	185,03±1,52
15,0	77,08±1,35	146,43±0,50	200,83±0,60	251,63±0,21
12,0	89,49±1,97	163,97±0,64	220,80±0,64	282,30±0,46
8,0	123,80±2,80	220,47±0,72	289,17±0,12	354,63±4,94
4,0	163,13±1,40	273,17±0,81	357,10±1,97	425,77±5,38

Em emulsões A/O o comportamento observado é de um fluido pseudoplástico (FIGURA 4.7 A). Também é visível o aumento na tensão de cisalhamento quando comparada com a da FIGURA 4.6, que chega a uma ordem de grandeza, por exemplo, a 4 °C a tensão de cisalhamento passa de 61,42 Pa para 425,77 Pa. Este aumento significativo se deve a dissipação de energia pelas gotas de água que compõem a fase interna (Schramm, 1992). Os valores do desvio padrão não são significativos, pois não houve variação na textura da emulsão no momento do ensaio. Com o APÊNDICE B é possível observar, a distribuição das gotas monodispersa indicando uma emulsão estável.

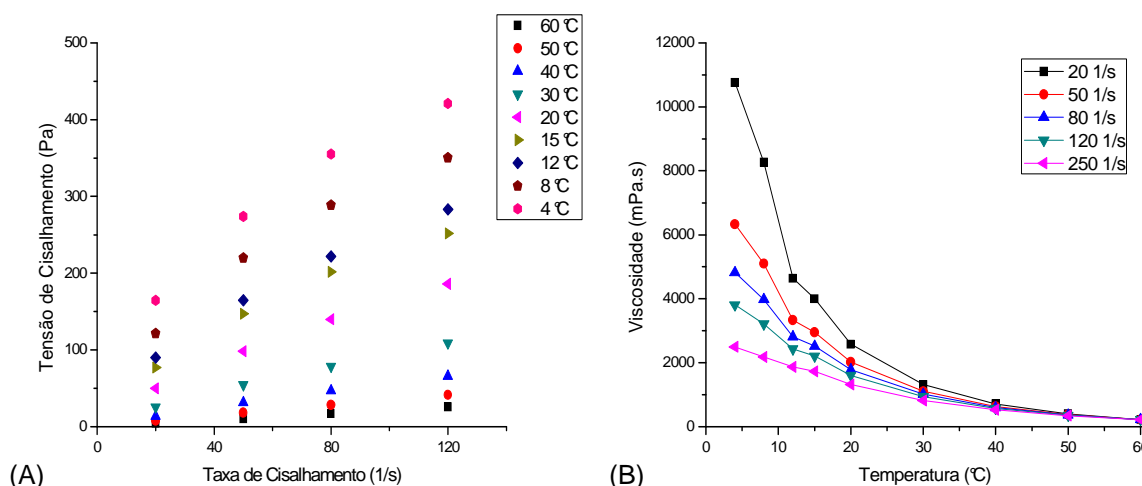


FIGURA 4.7 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE DA EMULSÃO A/O DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA

O cálculo da viscosidade foi feito com a regressão linear dos dados da TABELA 4.3 utilizando a equação, de Ostwald de Waale linearizada, equação (2.14). Os resultados apresentados na TABELA 4.4, demonstram um comportamento pseudoplástico, $n < 1$. O comportamento se acentua com a diminuição da temperatura. Este comportamento é justificado pela formação de cristais de hidrocarbonetos parafínicos no interior da emulsão. Esta temperatura é comumente denominada de temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) (Farah *et al.*, 2005) mais visível em temperaturas menores que 15 °C, onde é perceptível o aumento na inclinação da curva. Analisando o valor de k percebe-se também um

aumento na dificuldade de escoamento, o que resulta no acréscimo da viscosidade, que pode ser observado na FIGURA 4.6.

TABELA 4.4 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO A/O DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	0,2230	0,9984	221,9	221,6	221,4	221,2	221,0
50,0	0,4929	0,9330	403,3	379,2	367,5	357,6	340,5
40,0	1,0079	0,8825	708,8	636,4	602,2	574,2	526,7
30,0	2,3280	0,8102	1.318,4	1.107,9	1.013,4	938,3	816,3
20,0	5,7305	0,7334	2.578,4	2.019,6	1.781,7	1.599,2	1315,0
15,0	10,8115	0,6681	3.999,6	2.950,7	2.524,4	2.206,5	1.729,4
12,0	13,6497	0,6398	4.639,9	3.335,6	2.816,1	2.433,5	1.868,1
8,0	40,1102	0,4727	8.265,4	5.098,5	3.979,4	3.213,4	2.182,2
4,0	61,0558	0,4206	10.761,6	6.328,5	4.819,8	3.810,6	2.490,6

Na FIGURA 4.8 apresenta-se a microscopia para a emulsão com PA. Nela observam-se as gotas de água dispersas no petróleo. O aspecto é semelhante para os demais petróleos.

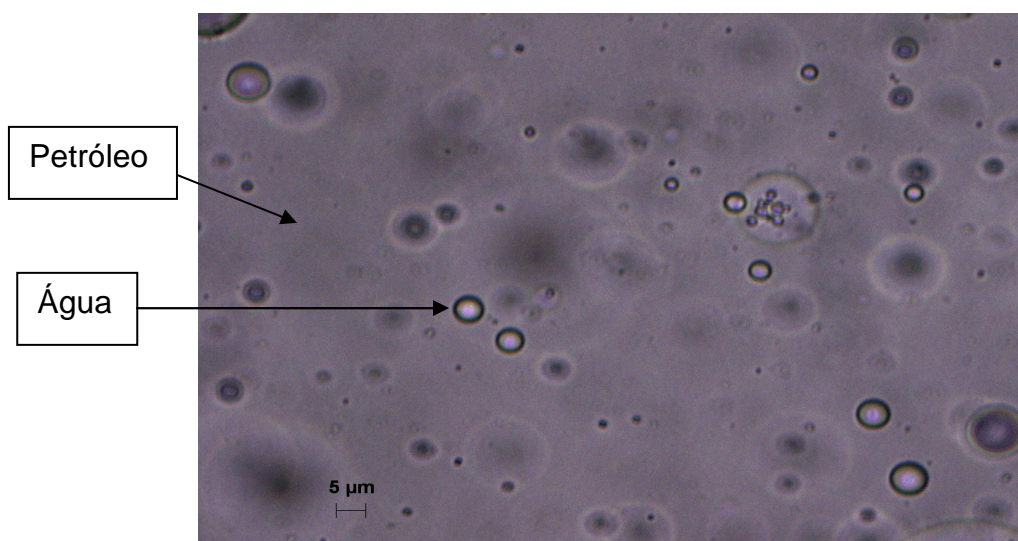


FIGURA 4.8 - MICROSCOPIA DO PA

4.4.2 Reologia das emulsões inversas O/A do PA

O comportamento reológico (TABELA 4.5) obtido com a emulsão inversa com Aerosil® 200 apresentou-se instável em todas as temperaturas, sendo que este efeito foi mais pronunciado nas temperaturas menores.

TABELA 4.5 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em Pa			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	2,92±0,17	4,10±0,11	4,37±0,31	3,95±0,40
50,0	3,39±0,15	5,23±0,05	6,64±0,35	5,76±0,90
40,0	4,01±0,05	6,62±0,42	7,55±0,56	6,36±1,30
30,0	4,00±0,02	6,52±0,36	6,96±0,42	6,30±0,28
20,0	5,02±0,11	8,53±0,49	8,37±0,57	8,54±0,32
15,0	4,25±0,07	6,27±0,13	7,38±0,19	8,29±0,41
12,0	4,53±0,06	7,21±0,05	8,38±0,89	8,96±0,20
8,0	4,30±0,02	6,54±0,09	8,34±0,40	8,59±0,67
4,0	4,74±0,09	6,93±0,63	9,52±0,70	8,95±0,76

Apesar da FIGURA 4.9 apresentar instabilidade nas menores taxas de cisalhamento, na taxa de 250 s⁻¹ apresentou um comportamento quase linear, comportamento também observado por Clark e Pilehvari (1993) quando prepararam emulsões O/A.

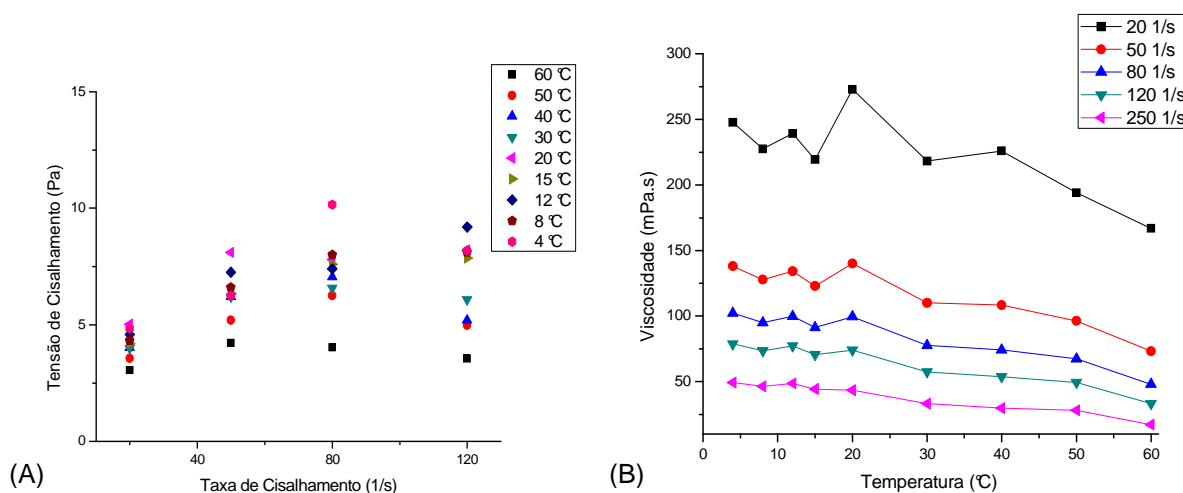


FIGURA 4.9 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 % (v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)

Foi observado que a emulsão inversa tem maior estabilidade quando está sobre grande agitação, fato anteriormente verificado nos testes de estabilidade dinâmica. Observa-se também que quanto maiores as taxas de cisalhamento, menores foram as viscosidades, confirmando o comportamento reológico como o de pseudoplástico, comprovado também pelo n bem menor que 1 (TABELA 4.6). O valor de k oscilou pouco e é baixo para todas as temperaturas, o que poderá ajudar no transporte de emulsões (Gu *et al.*, 2003).

TABELA 4.6 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 % (v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL® 200 0,5 % (m/m)

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	2,4663	0,1009	166,8	73,2	48,0	33,3	17,2
50,0	1,9119	0,2364	194,1	96,4	67,3	49,4	28,2
40,0	2,4941	0,1984	225,9	108,4	74,4	53,7	29,8
30,0	2,0337	0,2548	218,1	110,2	77,6	57,4	33,2
20,0	2,4098	0,2729	272,9	140,1	99,6	74,2	43,5
15,0	1,4583	0,3677	219,4	122,9	91,3	70,7	44,4
12,0	1,5822	0,3695	239,3	134,3	99,8	77,3	48,7
8,0	1,4980	0,3707	227,4	127,7	95,0	73,6	46,4
4,0	1,6801	0,3612	247,8	138,0	102,2	78,9	49,4

No caso da emulsão inversa do PA com Aerosil® 200 foi possível identificar a parte externa composta de água, e as gotas de óleo. Foram tiradas duas fotos, sendo a primeira com uma aproximação de 20 vezes (FIGURA 4.10 A), e a segunda de 50 vezes (FIGURA 4.10 B), para a melhor visualização das gotas. Também foi observada uma uniformidade nas gotas, porém, com maior tamanho médio de gotas que na emulsão A/O, fato demonstrado nos trabalhos de inversão feito por Binks e Lumsdon (d, 2000).

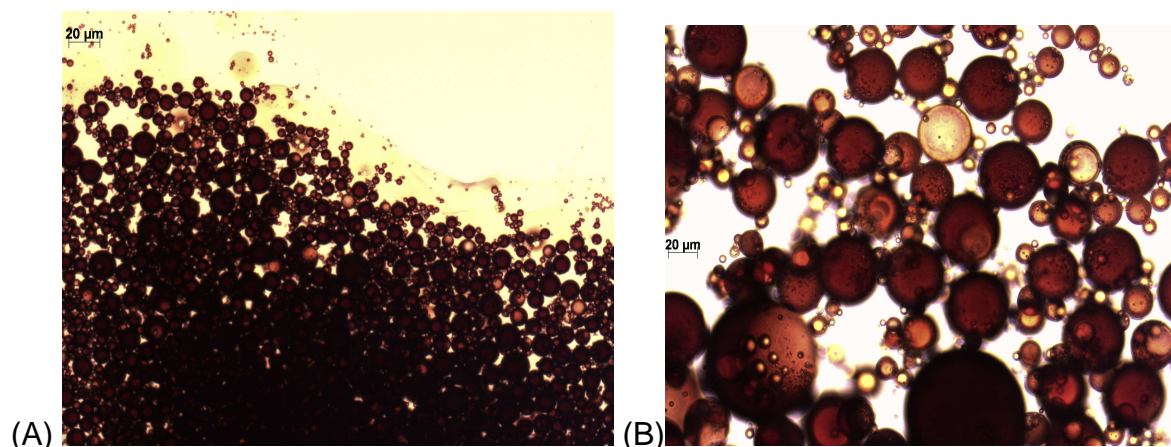


FIGURA 4.10- MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PA COM AEROSIL[®] 200 (A) 20X E (B) 50X

As curvas reológicas para a emulsão inversa com a bentonita sódica indicam emulsões bastante instáveis, efeito já observado nos estudos da estabilidade. Em todas as temperaturas, nas maiores taxas de cisalhamento, observa-se um comportamento mais uniforme. Apenas na temperatura de 4 °C há um desvio acentuado deste padrão.

TABELA 4.7 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em Pa			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	3,40±0,32	5,00±0,13	4,04±0,70	7,31±0,72
50,0	2,75±0,20	5,28±0,14	7,16±0,14	7,72±1,54
40,0	3,06±0,03	6,70±0,04	9,08±1,18	9,16±0,75
30,0	5,19±0,04	11,50±0,05	17,16±0,09	14,45±1,76
20,0	10,31±0,03	23,11±0,27	17,49±5,43	33,02±6,61
15,0	17,37±0,17	39,33±0,16	48,85±16,17	35,28±7,78
12,0	18,41±0,22	30,50±2,42	37,30±1,65	48,67±0,61
8,0	19,49±0,27	37,25±1,03	44,96±1,74	57,71±1,62
4,0	24,36±0,24	44,04±1,65	53,39±1,66	39,38±8,55

Tanto para a bentonita sódica, quanto para o Aerosil[®] 200, observa-se uma maior estabilidade para a taxa 250 s⁻¹, mas com a oscilação maior dos valores de η (TABELA 4.8), demonstrando a instabilidade do sistema, reportada pela FIGURA 4.11. Apesar da instabilidade da emulsão formada, a bentonita sódica impediu a formação de uma emulsão A/O, que possui uma viscosidade bem maior. O fato de impedir a formação pode ser vantajoso, pois dispensa tratamento posterior para

quebrar a emulsão e também o sistema bifásico é menos viscoso que uma emulsão A/O, conforme é descrito por Joseph *et al.* (1999), onde quando foram adicionados sólidos, não houve formação de emulsões de A/O.

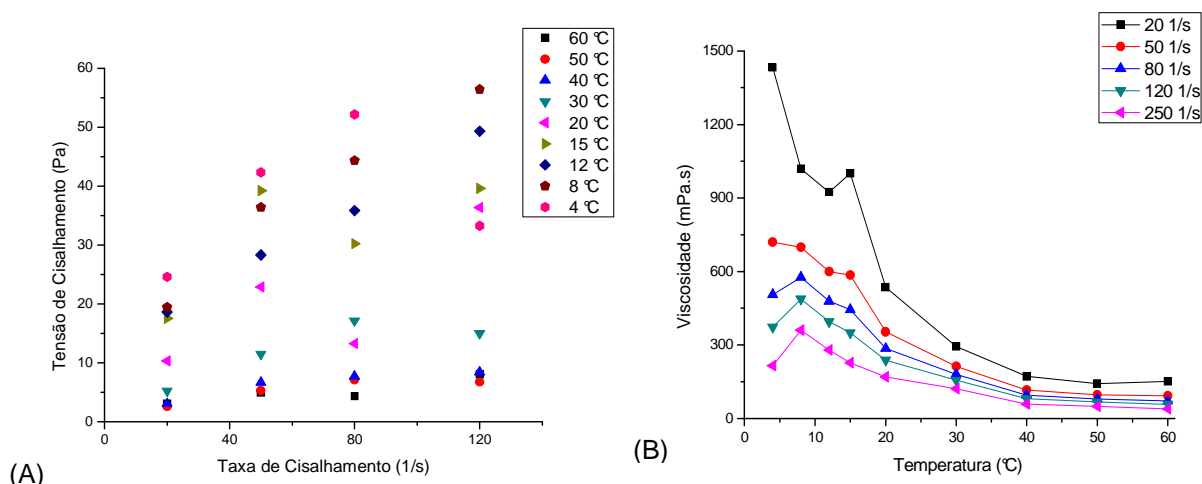


FIGURA 4.11 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)

TABELA 4.8 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PA COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	0,7776	0,4545	151,7	92,0	71,2	57,1	38,3
50,0	0,4965	0,5810	141,5	96,4	79,2	66,8	49,1
40,0	0,6162	0,5731	171,6	116,0	94,9	79,8	58,4
30,0	0,8422	0,6480	293,4	212,5	180,1	156,2	120,6
20,0	2,0839	0,5462	535,2	353,1	285,3	237,4	170,1
15,0	5,8063	0,4132	1.001,1	584,7	443,8	349,8	227,4
12,0	3,8202	0,5262	923,9	598,5	479,0	395,3	279,2
8,0	3,4984	0,5884	1.019,4	699,1	576,2	487,6	360,5
4,0	13,5633	0,2495	1.432,1	720,0	506,0	373,3	215,2

Para a emulsão inversa do PA com bentonita sódica (FIGURA 4.12), apesar de apresentar menores gotas de petróleo, que a emulsão inversa com Aerosil® 200, foi possível observar que houve um aumento do tamanho das gotas, principalmente no centro da amostra de emulsão que foi colocada na lâmina. No momento que foi feita a foto a emulsão estava dinâmica, sendo visível o processo de *creaming*.

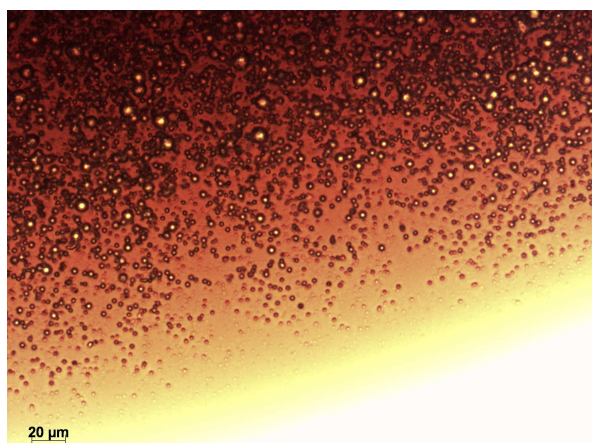


FIGURA 4.12 - MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PA COM BENTONITA SÓDICA

Na FIGURA 4.13 A fica visível a redução da viscosidade se comparados os dados das emulsões A/O e O/A. A redução de viscosidade na emulsão O/A chega até três ordens de grandeza, quando comparadas nas mesmas condições, por exemplo, na temperatura de 4 °C e com uma taxa de cisalhamento de 250 s^{-1} a viscosidade da emulsão A/O é 2.490,6 Pa.s e para a emulsão O/A é 49,4 Pa.s, 80% menor. A viscosidade da emulsão inversa chega a ser menor que a do petróleo desidratado (FIGURA 4.13 B). O fato mais significativo foi a emulsão O/A sofrer menor influência da temperatura que a emulsão A/O (Schramm,1992 e Langevin *et al.*, 2004). Esta característica em condições operacionais é bastante atrativa, principalmente quando a variação de temperatura é muito grande, como no caso da elevação de petróleo.

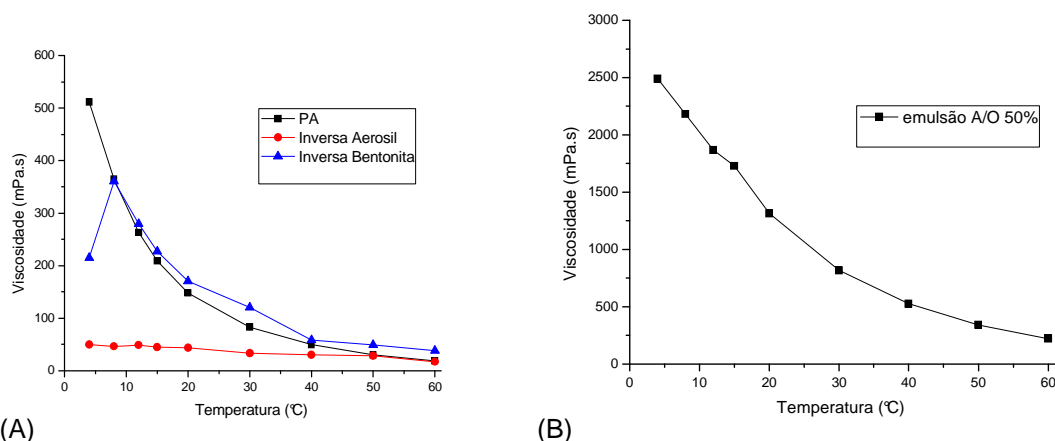


FIGURA 4.13 - COMPARAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA EM TAXA DE CISALHAMENTO DE 250 1/S PARA (A) VISCOSIDADE DO PA E SUAS EMULSÕES INVERSAS E (B) EMULSÃO A/O NAS MESMAS CONDIÇÕES

4.4.3 Reologia do PB e de sua emulsão A/O

Para o PB foram realizados os mesmos testes reológicos que os do PA e de sua emulsão A/O, e são apresentados nas FIGURAS 4.14 e 4.15, e nas TABELAS 4.9, 4.10 e 4.11, e tem como objetivo demonstrar como se comportam o óleo cru e emulsão A/O que é formada espontaneamente em sistemas de produção, e verificar os efeitos da temperatura e da taxa de cisalhamento. O PB possui grau API menor que o PA. Outra diferença está no fato das tensões superficiais e interfaciais do PB serem maiores, o que dificulta a formação de emulsões, mas uma vez formadas, as emulsões terão maior resistência à coalescência. (Schramm,1992)

TABELA 4.9 - REOLOGIA DO PB

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em PA			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	1,17	2,92	4,66	6,96
50,0	1,97	4,89	7,78	11,65
40,0	3,49	8,67	13,81	20,62
30,0	6,71	16,65	26,53	39,62
20,0	14,35	35,71	56,96	85,21
15,0	21,96	54,80	87,52	131,16
12,0	29,42	73,00	115,84	172,68
8,0	41,40	103,40	165,12	246,24
4,0	61,14	152,90	243,52	361,44

O PB apresentou comportamento reológico de um fluido Newtoniano (FIGURA 4.14), mesmo comportamento observado no PA, com o detalhe de que para as mesmas taxas de cisalhamento apresentou maiores tensões de cisalhamento.

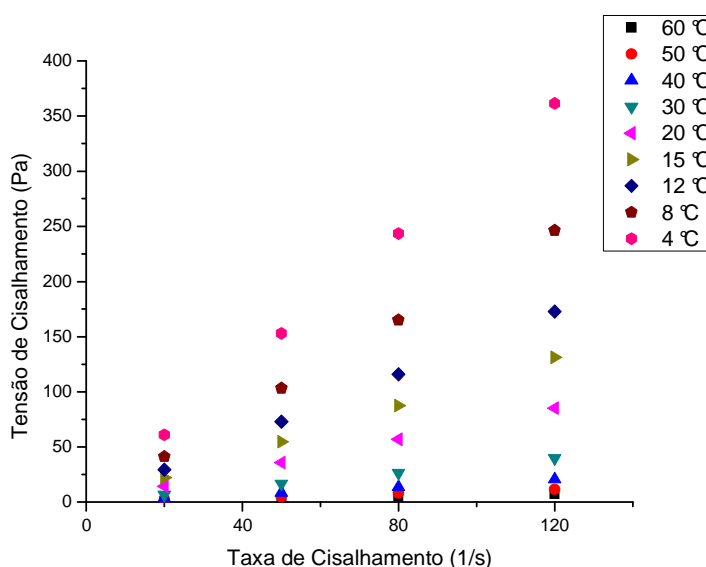


FIGURA 4.14- CURVAS REOLÓGICAS DO PB

TABELA 4.10 - REOLOGIA DA EMULSÃO A/O DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em PA			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	8,99±0,04	20,96±0,11	31,74±0,25	44,15±0,62
50,0	13,26±0,03	30,73±0,13	46,07±0,31	64,02±0,54
40,0	21,60±0,04	49,27±0,11	73,79±0,13	103,40±0,00
30,0	40,46±0,15	89,56±0,03	131,43±0,06	180,63±0,21
20,0	83,18±0,25	175,83±0,12	254,47±1,40	356,67±4,32
15,0	128,43±0,40	269,13±0,06	390,17±2,50	550,30±6,64
12,0	173,33±0,55	366,00±0,44	526,00±1,54	733,43±7,38
8,0	257,43±0,95	537,47±0,32	769,70±3,05	1078,00±13,11
4,0	393,80±1,15	814,13±0,67	1160,33±5,03	1626,00±20,07

As curvas reológicas do PB demonstram estabilidade, comportamento comprovado pelo tamanho médio de gotas pequeno (ver APÊNDICE C), o que impede uma interação estérica (Schramm, 2005).

Analisando os resultados apresentados na TABELA 4.11, o PB apresentou um comportamento pseudoplástico, $n < 1$, de menor intensidade que o PA para

temperaturas mais baixas, desviando menos do comportamento Newtoniano. Por ser um óleo mais pesado formou uma emulsão mais viscosa e estável, pois, a maior viscosidade previne o movimento das gotas de água dispersas, formando um filme interfacial mais rígido (Bradley, 2001).

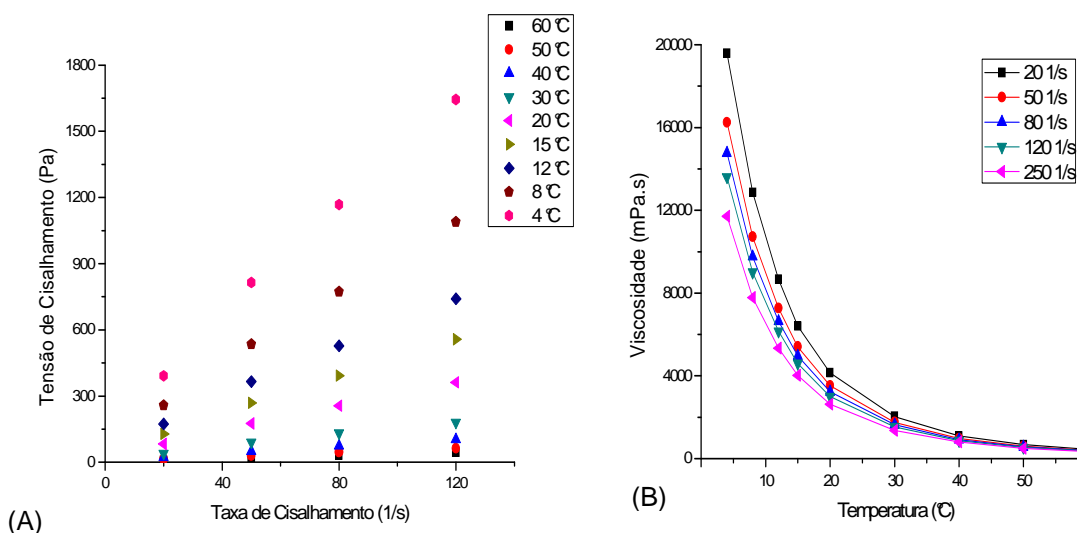


FIGURA 4.15 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE DA EMULSÃO A/O DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA

Dado o acréscimo no valor de k , percebe-se também um aumento à resistência de escoamento, o que resulta em um incremento da viscosidade que pode ser observado na FIGURA 4.15 B.

TABELA 4.11 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO A/O DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	0,6366	0,8869	453,6	409,0	387,8	370,4	340,9
50,0	0,9653	0,8782	670,3	599,5	566,2	538,9	492,8
40,0	1,5773	0,8760	1.087,8	971,0	916,0	871,1	795,3
30,0	3,2581	0,8422	2.030,6	1.757,2	1.631,6	1.530,4	1.363,0
20,0	7,1450	0,8184	4.147,5	3.511,9	3.224,6	2.995,8	2.622,0
15,0	11,0970	0,8160	6.394,2	5.402,0	4.954,4	4.598,2	4.017,2
12,0	15,3432	0,8090	8.658,2	7.268,2	6.644,2	6.149,1	5.344,8
8,0	23,3517	0,8009	12.860,9	10.716,1	9.758,8	9.001,9	7.778,0
4,0	36,0035	0,7966	19.578,4	16.250,1	14.768,9	13.600,0	11.714,3

4.4.4 Reologia das emulsões inversas O/A do petróleo B

Com as curvas reológicas de emulsão inversa com Aerosil[®] 200 (FIGURA 4.16 A) é possível observar reduções de até duas ordens de grandeza quando comparada com as curvas da FIGURA 4.15 A. É possível verificar uma desestabilização em temperaturas maiores que 20 °C, porque o calor diminui a viscosidade do óleo, resultando em uma maior frequência de colisões das gotas da fase dispersa, e também desativa os agentes emulsificantes o que ajuda a quebrar o filme que envolve as gotas da fase dispersa (Bradley, 2001).

TABELA 4.12 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL[®] 200 0,5 %(m/m)

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em PA			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	3,79±0,23	4,92±0,20	5,26±0,17	5,83±0,10
50,0	5,30±0,06	6,69±0,14	7,08±0,28	6,82±0,35
40,0	5,72±0,04	7,22±0,14	7,44±0,41	7,10±0,46
30,0	5,67±0,03	7,29±0,37	7,59±0,26	8,02±0,22
20,0	5,98±0,09	9,89±0,24	13,40±0,18	17,07±0,24
15,0	8,23±0,15	13,54±0,19	17,30±0,20	23,35±0,13
12,0	9,45±0,24	16,98±0,28	22,00±0,27	29,39±0,15
8,0	11,81±0,15	21,48±0,07	29,38±0,41	39,58±0,45
4,0	14,97±0,33	29,06±0,30	40,67±0,20	55,32±0,07

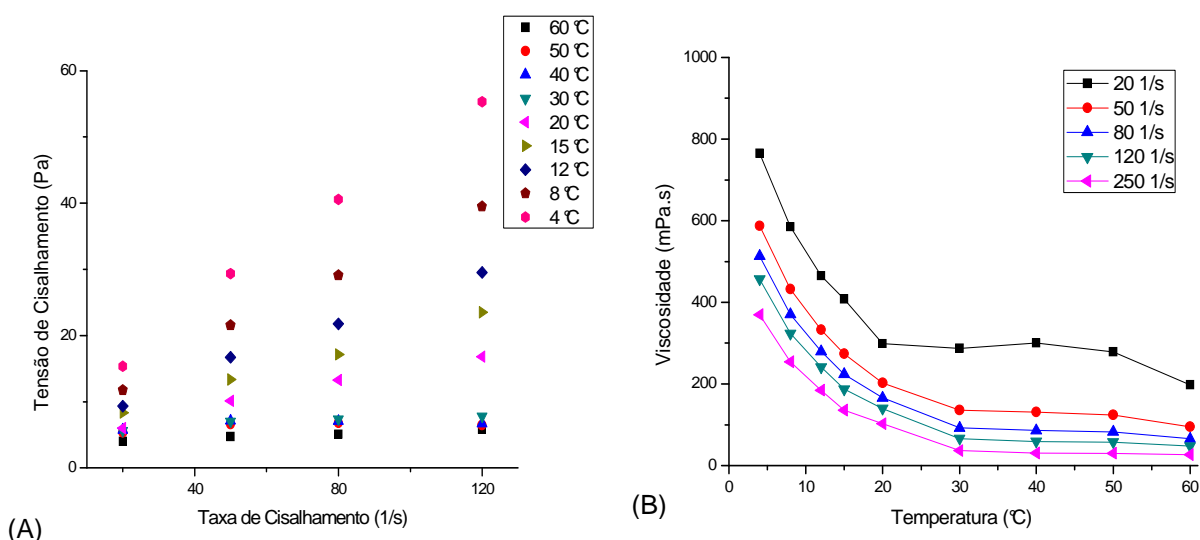


FIGURA 4.16 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL[®] 200 0,5 %(m/m)

É possível verificar o comportamento pseudoplástico $n < 1$ e em temperaturas menores que 20 °C, o valor de n começa a aumentar indo em direção ao comportamento Newtoniano. Pode se verificar um menor incremento da viscosidade com a diminuição da temperatura quando se compara com a emulsão A/O, efeito já verificado no PA, e também pode se observar uma redução de até duas ordens de grandeza na viscosidade em relação à emulsão A/O. Nota-se uma maior continuidade das curvas quando se aumenta a taxa de cisalhamento (FIGURA 4.16 B), verificando-se novamente o efeito da agitação.

TABELA 4.13 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	2,1502	0,2036	197,9	95,4	65,6	47,5	26,5
50,0	3,8954	0,1193	278,4	124,2	82,1	57,5	30,1
40,0	4,5094	0,0957	300,3	131,1	85,7	59,4	30,6
30,0	3,3458	0,1806	287,4	135,6	92,3	66,2	36,3
20,0	1,0645	0,5762	299,1	202,8	166,2	139,9	102,5
15,0	1,4999	0,5653	407,9	273,9	223,3	187,2	136,1
12,0	1,3938	0,6336	465,1	332,4	279,9	241,2	184,3
8,0	1,5688	0,6706	584,8	432,4	370,4	324,1	254,5
4,0	1,8109	0,7122	764,7	587,4	513,1	456,6	369,6

Na emulsão inversa do PB com Aerosil® 200 (FIGURAS 4.17 A e B) foram observados diferentes tamanhos de gotas. Com o menor movimento da lâmina elas se dividiam em gotas menores, o que provocou uma maior estabilidade para a inversa do PB, fato confirmado pela reologia anteriormente apresentada.

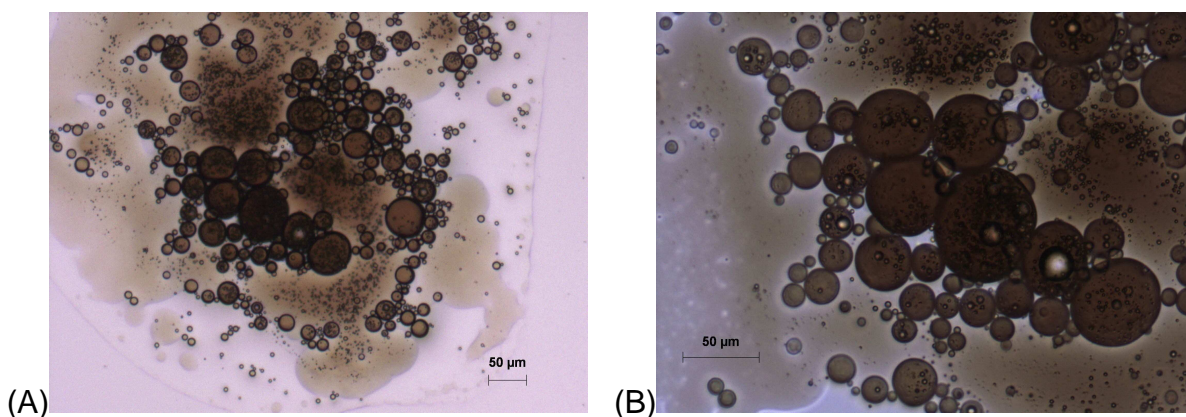


FIGURA 4.17 - MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PB COM AEROSIL® 200 (A) 10X E (B) 40X

A emulsão inversa com a bentonita sódica apresenta uma grande instabilidade, o que pode ser observado nas curvas da FIGURA 4.18 A, mostrando que houve desestabilização da emulsão no momento do ensaio.

TABELA 4.14 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em PA			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	2,95±0,12	3,58±0,02	4,16±0,10	3,79±0,27
50,0	3,33±0,37	4,00±0,05	4,43±0,12	4,78±0,15
40,0	3,62±0,01	4,46±0,22	4,57±0,15	4,98±0,50
30,0	3,68±0,02	4,32±0,30	4,10±0,27	3,28±0,17
20,0	2,42±0,07	2,54±0,13	2,86±0,09	2,97±0,35
15,0	2,52±0,22	2,89±0,15	2,81±0,17	3,11±0,30
12,0	3,26±0,07	2,97±0,38	2,97±0,07	3,62±0,38
8,0	3,23±0,32	3,66±0,22	4,24±0,26	4,43±0,35
4,0	3,26±0,09	4,36±0,10	4,45±0,14	3,82±0,45

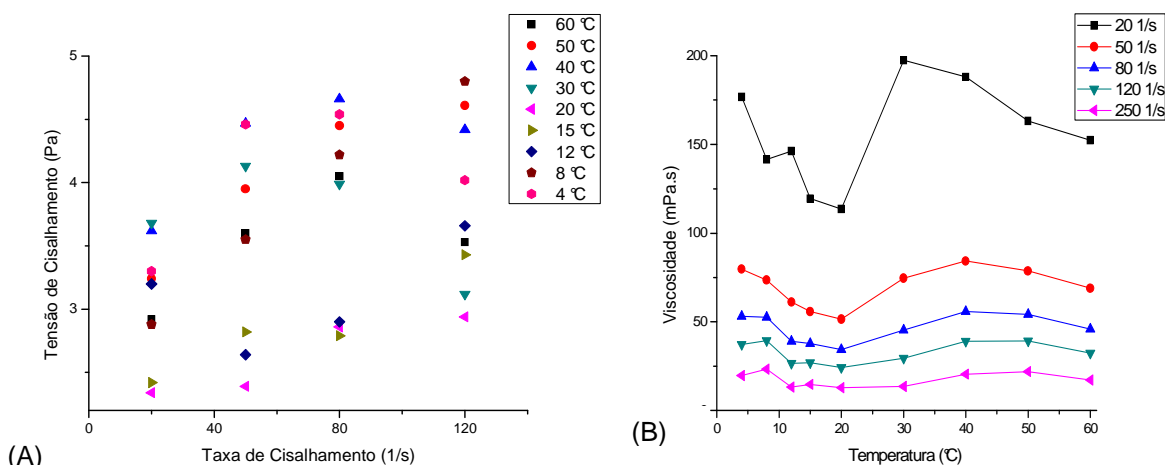


FIGURA 4.18 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)

Em relação ao comportamento, o fluido se aproxima do pseudoplástico $n < 1$, mas há valores inconsistentes de n , como os valores negativos, próximos de zero e aumentando e diminuindo de forma aleatória. Em relação à diminuição da temperatura, a viscosidade não demonstra grandes oscilações para as taxas de cisalhamento maiores que 20 s^{-1} .

TABELA 4.15 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PB COM 50 %(v/v) DE FASE INTERNA E COM BENTONITA SÓDICA 4 %(m/m)

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	2,0304	0,1355	152,4	69,0	46,0	32,4	17,2
50,0	1,7677	0,2046	163,1	78,7	54,2	39,2	21,9
40,0	2,5916	0,1243	188,0	84,3	55,8	39,2	20,6
30,0	4,7481	-0,0615	197,5	74,7	45,3	29,5	13,5
20,0	1,5007	0,1385	113,6	51,6	34,4	24,3	12,9
15,0	1,4324	0,1706	119,4	55,8	37,8	27,0	14,7
12,0	2,5243	0,0492	146,3	61,2	39,1	26,6	13,2
8,0	1,2024	0,2858	141,5	73,6	52,6	39,4	23,3
4,0	2,3819	0,1318	176,8	79,8	53,1	37,3	19,7

Na emulsão inversa do PB com a bentonita sódica (FIGURA 4.19) foi constatado de forma mais clara o *creaming*. A emulsão estava dinâmica, conferindo menor estabilidade.

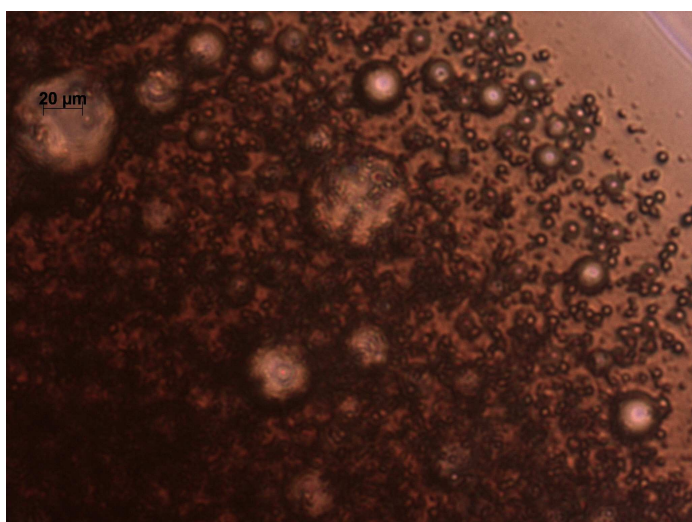


FIGURA 4.19 - MICROSCOPIA DA EMULSÃO INVERSA DE PB COM BENTONITA SÓDICA

Nas FIGURAS 4.20 A e B é possível observar a diferença de viscosidade de emulsões O/A e A/O, tendo as emulsões inversas menores viscosidades em todas as temperaturas analisadas. Comparando-se os resultados de inversão, o PA teve menores valores de viscosidade com o Aerosil® 200, efeito contrário para o PB.

Isto se deve às frações de resina e de asfaltenos (que estão quantificados na tabela 3.2), mas são diferentes para os todos os tipos de petróleo, pois esta diferença vem da formação do querogênio (Speight, 2004), que são responsáveis pela efetividade das partículas sólidas na estabilização das emulsões. Os asfaltenos

modificam as superfícies dos sólidos, mudando a afinidade dessas partículas (Hannisdal *et al.*, 2006).

Nos dois petróleos a bentonita sódica teve efeito parecido. Em relação à estabilidade, em temperaturas menores que 30 °C, as duas emulsões se quebram porque as partículas da bentonita sódica são muito grandes, uma vez que as partículas que estabilizam as emulsões são as que não têm mais de 1 µm de diâmetro (Langevin *et al.*, 2004).

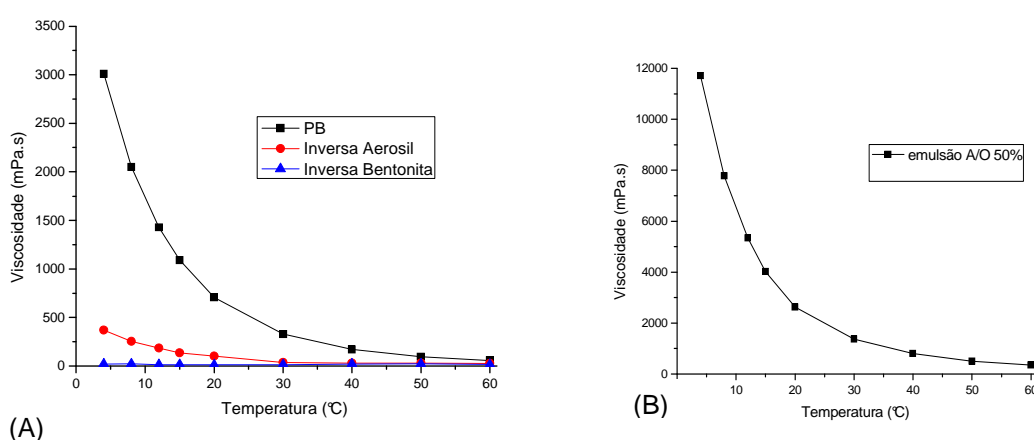


FIGURA 4.20 - COMPARAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA EM TAXA DE CISLHAMENTO DE 250 1/S PARA (A) VISCOSIDADE DO PB E SUAS EMULSÕES INVERSAS E (B) EMULSÃO A/O NAS MESMAS CONDIÇÕES

Os principais resultados são: é possível inverter as emulsões de petróleo utilizando partículas e que essas emulsões possuem viscosidade menor que o óleo cru, em até duas ordens de grandeza. O que reduziria o custo ou viabilizaria poços de petróleo, demonstrando o enorme potencial de emprego no escoamento de óleos viscosos.

4.5 INVERSÃO DE EMULSÃO DE CAMPO

A partir dos resultados de inversão do PA e do PB, a obtenção de uma emulsão inversa a partir de uma emulsão A/O de campo foi feita seguindo os mesmos parâmetros observados nas etapas anteriores. Nesta etapa, apenas foi utilizado o Aerosil® 200, pois, apresentou melhores resultados tanto na estabilização das emulsões inversas, quanto na quantidade necessária para a inversão, que foi

menor que com a bentonita sódica. Para facilitar a visualização dos resultados dos experimentos, foi gerada a TABELA 4.16.

TABELA 4.16 - PLANEJAMENTO PARA A INVERSÃO DO PC

Variável	Nível [-]	Nível [+]	
Aerosil® 200 %[m/m]	0,5	1,0	
Volume de água [mL]	10	20	
Ensaio	%[m/m]	[mL]	Resposta de inversão
1	-	-	Não
2	+	-	Não
3	-	+	Sim
4	+	+	Sim

A resposta de inversão utilizada para os testes reológicos foi a do ensaio 3, por possuir menor quantidade de sólidos utilizados, o mesmo critério adotado para os experimentos anteriores. A quantidade de água, para a emulsão formada no ensaio 3, medida por *Karl Fischer* foi de 57,94 %. Também se observou que só as partículas não foram suficientes para a inversão, tendo neste caso o mecanismo de inversão combinada, que une a inversão catastrófica e a transicional, que é mais facilmente observada em casos reais. (Calderon *et al.*, 2007).

Foi feito um teste confirmatório para verificar se a inversão era por efeito combinado da água e das partículas. Para isso adicionou-se apenas água na emulsão, o que resultou somente no aumento da quantidade de água salgada associada à emulsão, (FIGURA 4.21), sendo a cor castanha observada e a consistência pastosa, devido à alta viscosidade, características das emulsões A/O e, portanto, não houve inversão.



FIGURA 4.21 - EMULSÃO A/O BRANCA SEM SÓLIDOS

Após a inversão foi realizado o levantamento dos parâmetros reológicos com o intuito de verificar a redução na viscosidade. Nas TABELAS 4.17 e 4.19 são apresentados os valores reológicos para as emulsões A/O e O/A respectivamente e comparados os valores entre as viscosidades dos dois tipos de emulsão na taxa de cisalhamento de 250 s^{-1} .

TABELA 4.17 - REOLOGIA DA EMULSÃO A/O DO PC COM 46 %(v/v) DE FASE INTERNA

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em Pa			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	4,99	12,35	19,49	28,93
50,0	7,89	19,46	30,92	45,83
40,0	13,58	32,98	51,44	75,70
30,0	24,84	59,45	92,16	133,20
20,0	49,42	116,05	176,96	251,28
15,0	72,58	167,90	252,24	353,52
12,0	92,66	210,65	314,48	436,92
8,0	129,62	290,20	426,08	584,64
4,0	186,52	405,10	583,92	798,24

Com as curvas reológicas da emulsão (FIGURA 4.22), pode-se constatar o comportamento pseudoplástico e por consequência a alta energia necessária para fazer o fluido escoar, em sistemas de produção, causando altos custos energéticos. O comportamento da emulsão foi pseudoplástico e mais pronunciado com a diminuição da temperatura.

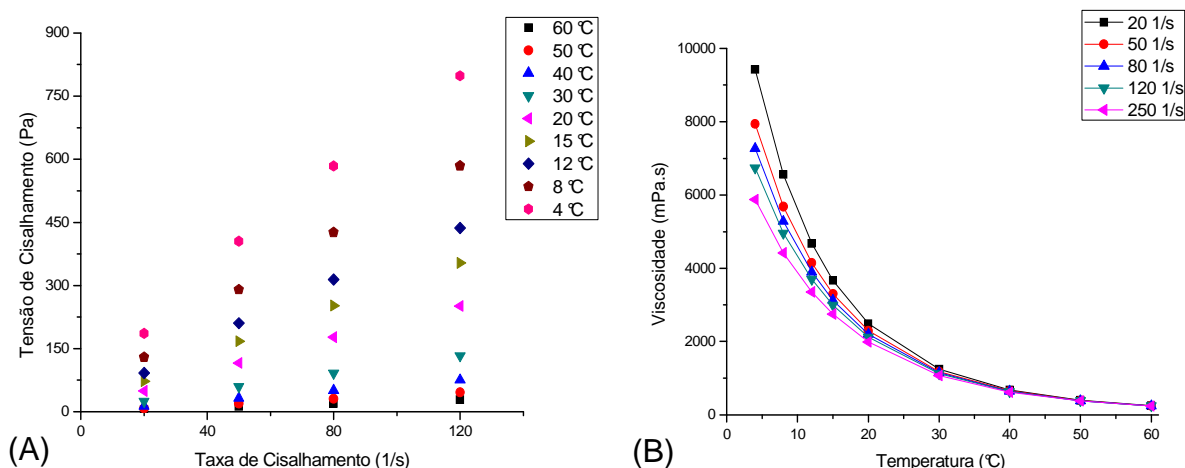


FIGURA 4.22 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E EFEITO DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE DA EMULSÃO A/O DO PC COM 46 %(v/v) DE FASE INTERNA

TABELA 4.18 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO A/O DO PC COM 46 %(v/v) DE FASE INTERNA

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	0,2645	0,9812	250,0	245,7	243,6	241,7	238,4
50,0	0,4160	0,9827	394,9	388,7	385,5	382,8	378,0
40,0	0,7707	0,9587	681,0	655,8	643,2	632,5	613,6
30,0	1,4989	0,9388	1.248,0	1.180,0	1.146,5	1.118,4	1.069,4
20,0	3,2621	0,9098	2.489,8	2.292,3	2.197,2	2.118,3	1.982,6
15,0	5,1555	0,8861	3.665,1	3.301,9	3.129,8	2.988,5	2.748,9
12,0	6,9404	0,8683	4.678,2	4.146,5	3.897,7	3.695,0	3.354,6
8,0	10,4812	0,8436	6.560,0	5.684,1	5.281,2	4.956,6	4.419,0
4,0	16,5144	0,8128	9.426,2	7.940,5	7.271,8	6.740,3	5.875,1

TABELA 4.19 - REOLOGIA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PC COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)

T[°C]	Tensão de Cisalhamento em Pa			
	Taxa de cisalhamento em 1/s			
	20	50	80	120
60,0	4,21±0,04	3,82±0,13	3,38±0,23	3,31±0,21
50,0	2,27±0,04	4,28±0,42	5,04±0,30	6,44±0,02
40,0	3,74±0,07	4,56±0,31	6,64±0,05	9,34±0,14
30,0	3,73±0,04	10,09±0,08	11,31±0,53	20,47±3,22
20,0	8,64±0,02	20,73±0,52	33,77±4,95	59,95±4,31
15,0	17,54±0,64	24,96±2,18	36,49±1,70	43,05±1,69
12,0	32,83±0,64	77,34±6,68	119,50±20,24	139,18±46,61
8,0	62,29±2,03	132,57±6,46	132,30±20,54	194,00±48,18
4,0	93,76±0,40	183,50±7,33	201,00±5,86	179,47±42,35

A emulsão inversa apresenta maior instabilidade para as menores temperaturas (confirmado pelos valores altos no desvio padrão na TABELA 4.19), fato também observado em PA e PB, devido à formação de cristais no interior da emulsão, o que altera as propriedades reológicas (Farah *et al.*, 2005). A redução na tensão de cisalhamento é perceptível quando se compara a emulsão inversa (FIGURA 23 A) com a emulsão A/O da FIGURA 4.22 A. Deve-se atentar ao fato de que a viscosidade das emulsões A/O aumenta com a adição de fase interna (Schramm,1992). No caso desta emulsão, que é O/A, o efeito da inversão reduziu a viscosidade e, com a adição de água, só acarretaria decréscimo desta viscosidade.

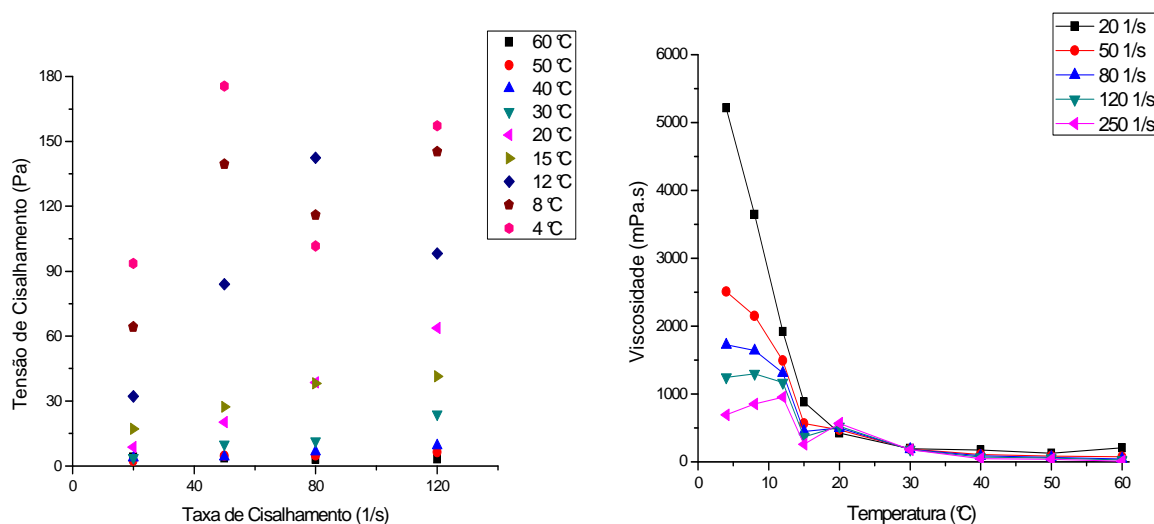


FIGURA 4.23 - (A) CURVAS REOLÓGICAS, (B) EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE CISALHAMENTO NA VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PC COM AEROSIL[®] 200 (0,5%M/M)

Analisando a TABELA 4.20, observam-se reduções nas viscosidades em uma ordem de grandeza quando comparados com os valores da TABELA 4.18. Também são observados valores oscilantes de n , chegando a um valor negativo, e a 20 °C há mudança de comportamento passando de pseudoplástico para dilatante, mas na temperatura de 15 °C volta a ser pseudoplástico.

TABELA 4.20 - VISCOSIDADE CALCULADA DA EMULSÃO INVERSA O/A DO PC COM AEROSIL® 200 0,5 %(m/m)

T[°C]	k (Pa.s ⁿ)	n	Viscosidade Calculada [mPa.s]				
			Taxa de cisalhamento em 1/s				
			20	50	80	120	250
60,0	6,4870	-0,1518	205,8	71,6	41,7	26,1	11,2
50,0	0,4834	0,5471	124,5	82,2	66,4	55,3	39,6
40,0	0,7888	0,4940	173,2	109,0	85,9	70,0	48,3
30,0	0,2170	0,9637	194,6	188,3	185,1	182,4	177,6
20,0	0,3037	1,1132	426,3	472,9	498,8	522,2	567,4
15,0	3,7602	0,5153	880,3	564,6	449,6	369,4	258,8
12,0	4,3886	0,7237	1.918,1	1.489,2	1.307,8	1.169,2	954,6
8,0	20,4256	0,4245	3.643,1	2.150,2	1.640,6	1.299,2	851,6
4,0	56,9424	0,2019	5.212,9	2.508,9	1.724,1	1.247,5	694,4

A emulsão inversa do PC é do tipo O/A obtida pelo mecanismo de inversão combinado, localizado na parte mais clara da FIGURA 4.24, observa-se água que recobre as gotas de petróleo. Esta emulsão formada apresentou redução de viscosidade de até duas ordens de grandeza e boa estabilidade em altas taxas de cisalhamento.

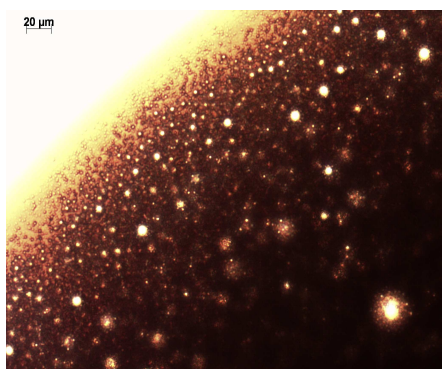


FIGURA 4.24 - MICROSCOPIA INVERSA DO PC COM AEROSIL® 200

Quando se observa a FIGURA 4.25 é perceptível a redução da viscosidade da emulsão O/A em todas as faixas de temperatura, quando comparada com a A/O, e se observa a menor influência da temperatura na emulsão inversa. A instabilidade nas emulsões inversas de petróleo, mesmo aquelas preparadas com surfatantes não iônicos, são comuns nas menores taxas de cisalhamento, o que foi constatado no trabalho de Langevin *et al.*(2004). Os melhores resultados foram para a maior taxa de cisalhamento, e os resultados reológicos não diferiram muito dos de PA e PB. A

inversão com partículas fornece uma alternativa para a redução de viscosidade em sistemas de produção.

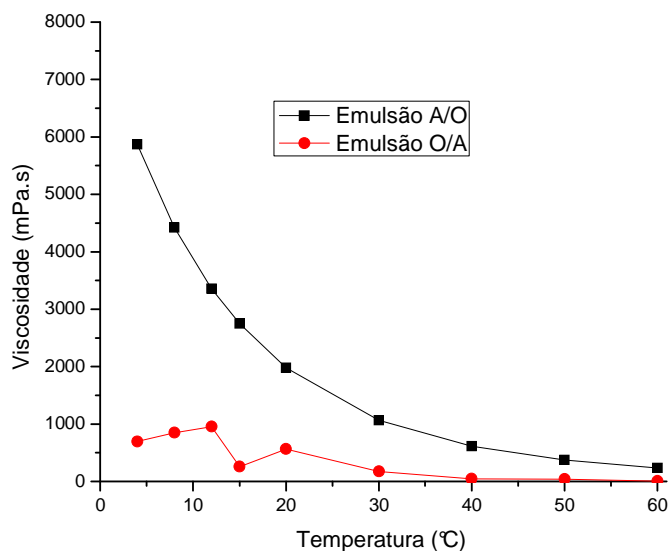


FIGURA 4.25 - COMPARAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA EM TAXA DE CISLHAMENTO DE 250 1/S PARA VISCOSIDADE DAS EMULSÕES O/A E A/O DO PC

5. CONCLUSÕES

Com os resultados deste trabalho foi demonstrada a inversão transicional de emulsões de petróleo A/O em O/A em diferentes condições de temperatura, realizada pela adição de partículas hidrofílicas. A constatação da inversão foi feita pelo aumento da condutividade em três ordens de grandeza, pois a fase externa se tornou água com sal, que possui maior condutividade que o óleo, nos petróleos A e B (PA e PB) que possuem diferentes características físico-químicas.

Pela redução da viscosidade em emulsões O/A de até três ordens de grandeza quando se comparam com emulsões A/O, as propriedades reológicas das emulsões seguiram a tendência da fase externa, apresentando baixa viscosidade, o que foi comprovado nos testes reológicos. Observou-se uma redução na viscosidade de duas ordens de grandeza em relação ao óleo desidratado, para o petróleo A e o B, em temperaturas menores que 40 °C, faixa de temperatura encontrada em sistemas de transporte. Com o auxílio da microscopia ficou evidente o tipo da emulsão pela observação da fase externa, onde a parte clara da emulsão é a fase aquosa.

A diferença da composição desses petróleos foi fator determinante na estabilidade e na afinidade pelas partículas, sendo que o petróleo A, mais leve, teve uma maior redução da viscosidade com o Aerosil® 200, e o petróleo B, mais pesado, com a bentonita sódica, o que não teve influência significativa sobre a viscosidade.

Os testes de estabilidade estáticos e dinâmicos serviram para verificar o que seria constatado posteriormente pela reologia: o Aerosil® 200 teve melhor efetividade na estabilização da emulsão por ser uma partícula nanométrica e recobrir melhor as gotas, proporcionando uma melhor estabilidade que a bentonita sódica, comprovando a viabilidade para produção e transporte.

O sólido que obteve melhor resultado em termos de porcentagem mássica adicionada foi o Aerosil® 200, pois para se inverter as emulsões formadas foi necessário oito vezes menos massa que a bentonita, e foi mais estável nos dois petróleos (PA e PB) em altas taxas de cisalhamento. Já a bentonita sódica obteve menor efetividade na estabilização das emulsões O/A, mas preveniu a formação de emulsões A/O, comprovando o fato do tamanho do sólido influenciar na estabilidade da emulsão. Com os ensaios realizados não foi conclusiva a influência dos asfaltenos na estabilidade das emulsões. A quantidade presente nos petróleos não esclarece essa diferença, sendo necessária a avaliação de outros mecanismos de estabilização e índice de acidez.

Com base nos experimentos prévios realizados nos petróleos A e B, foi obtida a inversão da emulsão A/O formada em campo, petróleo C (PC), pelo mecanismo de inversão combinada observado em sistemas reais, que utiliza os mecanismos de inversão transicional e catastrófico ao mesmo tempo. Pela simples adição de água ou sólidos isoladamente não foi possível inverter a emulsão. A redução significativa na viscosidade do petróleo de até uma ordem de grandeza, a menor influência da temperatura, a estabilidade em altas taxas de cisalhamento, comprovou que a inversão por partículas tem potencial de aplicação em sistemas de transporte e de produção de petróleo, pois a emulsão é estável para escoar, mas quando estática começa a separar em duas fases.

5.1 SUGESTÕES

As dificuldades e dúvidas levantadas ao longo deste trabalho levam a algumas sugestões pertinentes para trabalhos futuros.

Em relação à metodologia experimental, seria interessante utilizar a turbidímetro para visualizar a cinética de separação das emulsões, para melhor compreensão da estabilidade de emulsões inversas de petróleo.

Do que foi apurado na literatura, o estudo pode ser estendido para diferentes sólidos nanométricos de diferentes áreas superficiais, para que a inversão possa ser obtida por PIT, tendo a temperatura com um fator de controle da inversão, e melhorar a estabilidade com menores quantidades de sólidos, visando a diminuição de material utilizado, adicionado ao petróleo.

O estudo da influência da composição dos asfaltenos na estabilidade de emulsões inversas pode lançar luz para a compreensão dos mecanismos que influenciam a maior afinidade por determinados sólidos.

O método de preparo da emulsão inversa, também deve ser investigado, se uma maior rotação altera a estabilidade.

Sugere-se também o estudo da perda de carga em dutos de emulsões inversas de petróleo com sólidos, em comparação com emulsões inversas obtidas com surfatantes, para verificar a viabilidade de aplicação em sistemas reais.

REFERÊNCIAS

- ABEND, S., BOONKE, N., GUTSCHNER, U., LAGALY, G. **Stabilization of Emulsions by Heterocoagulation of Clay Minerals and Layered Double Hydroxides**, Colloid Polymer Science, V. 276, p.730-737, 1998.
- AVEYARD, R., BINKS, B. P., CLINT, J., H. **Emulsions Stabilized Solely by Colloidal Particles**, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 100-102, p. 503-546, 2003.
- BENTONIT UNIÃO. **Folha de Especificações da Bentonita Sódica natural ARGEL CN-35**. < <http://www.bentonit.com.br>>. Acesso em 02/02/2009.
- BINKS, B. P. **Particles as surfactants – Similarities and differences**, Current Opinion in Colloid & interface Science V. 7, p. 21 41, 2002.
- BINKS, B. P., LUMSDON, S. O.(a) **Catastrophic Phase Inversion of Water – in Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica**, Langmuir V. 16, p. 2539-2547, 2000.
- BINKS, B. P., LUMSDON, S. O.(b) **Influence of Particle Wettability on Type and Stability of Surfactant Free Emulsions**, Langmuir V. 16, p. 8622-8631, 2000.
- BINKS, B. P., LUMSDON, S. O.(c) **Stability of oil-in-water emulsions stabilized by silica particles**, Physical-Chemistry Chemistry-Physics, V. 1, p. 3007-3016, 1999.
- BINKS, B. P., LUMSDON, S. O.(d) **Transitional Phase Inversion of Solid-Stabilized Emulsions Using Particles Mixtures**, Langmuir V. 16, p. 3748-3756, 2000.
- BOYD, J., PARKINSON, C., SHERMAN, J. **Factors Affecting Emulsion Stability, and the HLB Concept**, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 41, No. 2, 1972.
- BRADLEY, H., B. **Petroleum Engineering Handbook**, Third Printing, Society of Petroleum Engineers Richardson, TX, U.S.A, 2001.
- BRIGGS, T. R. **Emulsions with Finely Divided Solids**, The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V. 13, p. 1008-1010, 1921.
- CALDERON, F. L., BIBETTE, J., SCHMITT, V. **Emulsion Science Basic Principles 2nd ed**, Springer, 2007.
- CENPES/PETROBRAS. **Resultados e Programação de Viscosidade**, 2008.
- CLARK, P. E., PILEHVARI, A. **Characterization of Crude Oil-in-Water Emulsions**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 9, p. 165–181 1993.

DEGUSSA. **Data Sheet Aerosil® 200** < [http:// www.aerosil.com](http://www.aerosil.com)>. Acesso em 02/02/2009.

DAVIS, H. T. **Factors Determining Emulsion Type: Hydrophile-Lipophile Balance and Beyond**, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 91, p. 9–24 1994.

FARAH, M. A., OLIVEIRA, R. C., CALDAS, J. N., RAJAGOPAL, K. **Viscosity of Water-in-Oil Emulsions: Variation with Temperature and Water Volume Fraction**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 48, p. 169–184 2005.

FINKLE, P., DRAPER, H. D., HILDEBRAND, J. H. **The Theory of Emulsification**, Journal of American Chemical Society, V 45, p. 2780-2788, 1923.

GUO, B., LYONS W. C., GHALAMBOR, A. **Petroleum Production Engineering-A Computer Assisted Approach**, Elsevier, 2008.

GU, G., ZHOU, Z., XU, Z., MASLIYAH, J., H., **Role Fine Kaolinite Clay in Toluene Bitumen/Water Emulsion**, Colloids and Surfaces A, p. 141-153, 2003.

HANNISDAL, A. ESE, M. H., HEMMINGSEN, P. V., SJÖBLOM J. **Particle stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre adsorbed onto stabilizing Solids**, Colloids and Surfaces A, p. 45-58, 2006.

HUNTER, T. N., PUGH, R. J., FRANKS G. V., JAMESON, G. J. **The Role Particles in Stabilising Foams and Emulsions**, Advances in Colloid and Interface Science, V 137, p. 57-81, 2008.

IIDA, P. H. **Estudo da Formação de Emulsões de Petróleo na Água do Mar**. Monografia de Especialização. PRH-24/ANP UFPR. Curitiba (2007).

JOSEPH, D. D., BAI, R., MATA, C., SURY, K., GRANT, C. **Self-lubricated Transport of Bitumen Froth**, Journal of Fluid Mechanics V. 386, p. 127-148, 1999.

KRUGLYAKOV, P. M., NUSHTAYEVA, A.V. **Phase Inversion in Emulsions Stabilized by Solid Particles**, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 108-109, p. 151-158, 2004.

LANGEVIN, D., POTEAU, S., HÉNAUT, I., ARGILLIER, J.F. **Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation**, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 59 pp. 511-521, 2004.

LEMOES, R. G. LAUTENSCHLAGER, C. E. R., HAINECK, K. S., CONSOLI, N. C. **Barreiras Hidráulicas Verticais Compostas de Solo Residual- Cimento-Bentonita Sódica: Análise por Microscopia Eletrônica por Varredura**, III GEORS – Seminário de Engenharia geotécnica do Rio Grande do Sul, 2005.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na Indústria de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro. 2002.

MALVERN. < [http:// www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm)>. Acesso em 02/02/2009.

MIDMORE, B. R. **Effect of Aqueous Phase Composition on the Properties of Silica -Stabilized W/O Emulsion**, Journal of Colloid and Interface Science 213, 352–359, 1999.

MIDMORE, B. R. **Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion**, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 132, p. 257–265, 1998.

MOORE, W. C. **Emulsification of Water and of Ammonium Chloride Solutions by Means of Lamp Black**, Journal of American Chemical Society, V. 41, p.940-946, 1919.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**, 3 Ed, John Wiley & Sons, 2006.

PETROBRAS. <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em 20/01/2008

PICKERING, S. U. **Emulsions**, Journal of the Chemical Society, V. 91, p. 2001-2021, 1907.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 3 Ed, John Wiley & Sons, 2004.

RØNNINGSEN, H. P. **Correlations for Predicting Viscosity of W/O Emulsions Based on North Sea Crude Oils**, SPE 28968, 1995.

SCHULMAN, J. H., LEJA, J. **Control of contact angles at the oil-water solid interfaces**, Transactions of the Faraday Society, V. 50, p. 598-605, 1954.

SALAGER, J. L. **Emulsion Phase Inversion Phenomena**, Emulsion end Emulsion Stability, Cap. 4, p. 185-225, 2006.

SALAGER, J. L., BRICEÑO, M. A., BRANCHO, C. L. **Heavy Hydrocarbon Emulsions Making use of the State Of-Art in Formulation Engineering**, Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Cap. 20 p. 455-495, 2001.

SCHULMAN, J. H., LEJA, J. **Control of Angles at the Oil-Water-Solid Interfaces** Transactions of the Faraday Society, 598-605, 1954

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Fundamentals and applications in the petroleum industry**, Advances in Chemistry Series: 231, 1992

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions - Fundamentals and Applications**, Wiley, 2005

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry**. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

SHINODA, K., ARAI, H. **The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier**, Journal of Physical Chemistry, V.68, p.3485, 1964.

SOARES, C. R. **Inversão Transicional de Emulsões de Diesel a Partir de Partículas Sólidas**. Monografia de Especialização. PRH-24/ANP UFPR. Curitiba (2009).

SPEIGHT, J.G. **Asphaltenes in The Chemistry and Technology of Petroleum**, CRC Press, Inc., New York, 2006.

SPEIGHT, J.G. **Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum**, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 59 pp. 467-477, 2004.

SPEIGHT, J.G. **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.

SZTUKOWSKI, D. M., YARRANTON, H., W. **Oilfield Solids and Water in Oil Emulsion Stability**, Journal of Colloid and Interface Science 285, 821–833, 2005.

TAMBE, D. E., SHARMA M. M. **Factors controlling the stability of colloid stabilized emulsions I. An experimental investigation**, Journal of Colloid and Interface Science V.157 p. 244-253, 1993.

THERMO. <<http://www.thermo.com>>. Acesso em 20/03/2009.

APÊNDICE A

CÁLCULO DO GRAU API

$$\text{grau_API} = \frac{141,5}{\rho_{\text{Densidade Específica}}} - 131,5 \quad (\text{A1})$$

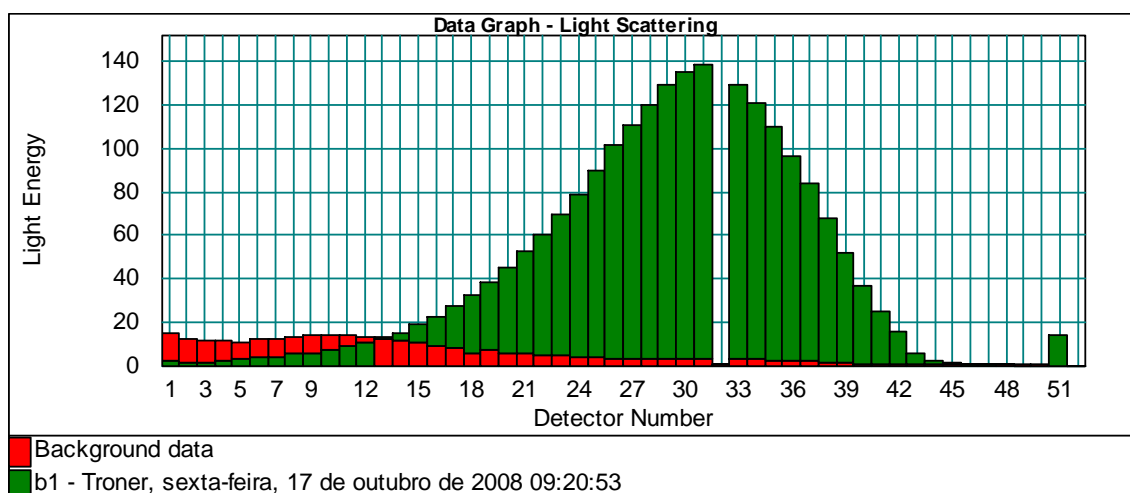
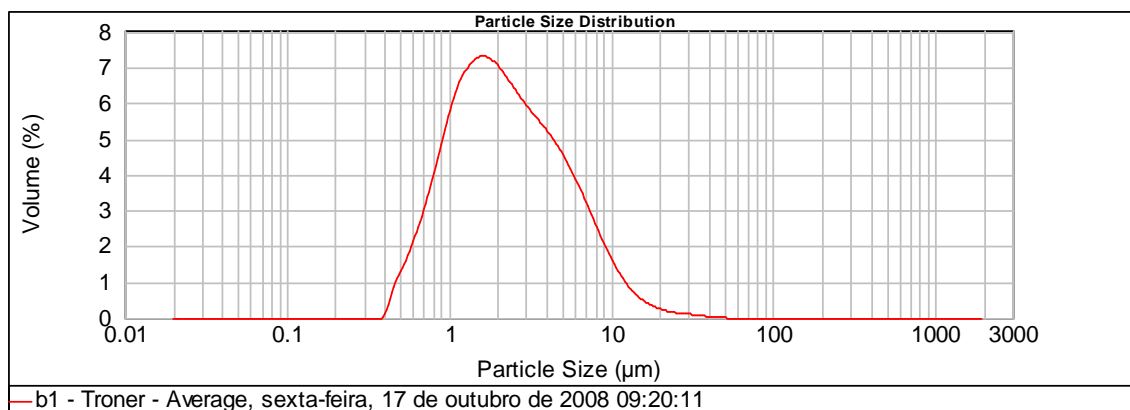
Onde

$$\rho_{\text{Densidade Específica}} = \frac{\text{Densidade do Óleo}}{\text{Densidade da Água}} \quad (\text{A2})$$

Este cálculo deve ser feito nas condições padrão de 25 °C (68 °F) e 1 atm.

APÊNDICE B

Distribuição de partículas da emulsão 50 %(v/v) do petróleo A.



Dv(0,5) => 50 % das partículas apresentam tamanho inferior a 2,159

Dv(0,1) => 10 % das partículas apresentam tamanho inferior a 0,851

Dv(0,9) => 90 % das partículas apresentam tamanho inferior a 6,948

Dv(3,2) => 1,736 diâmetro superficial

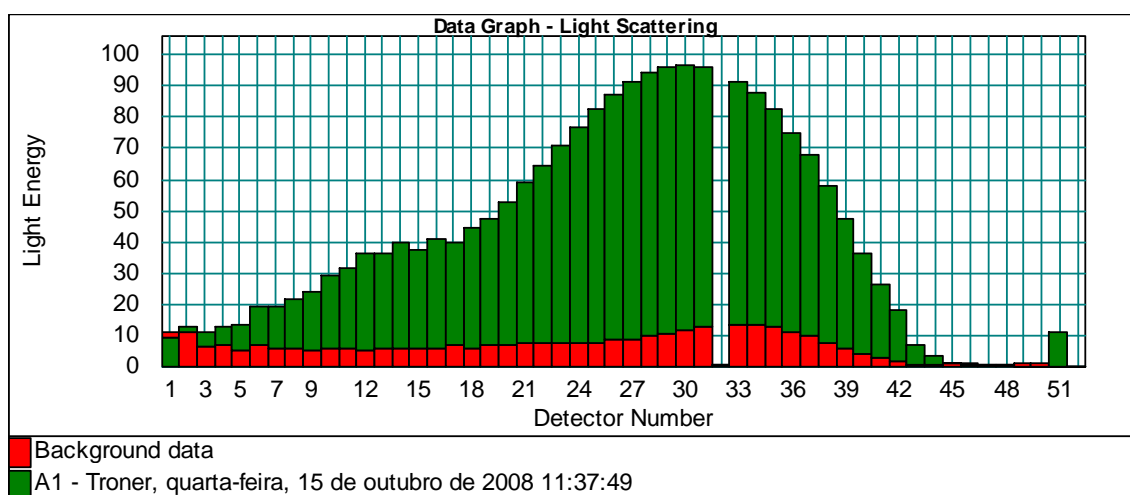
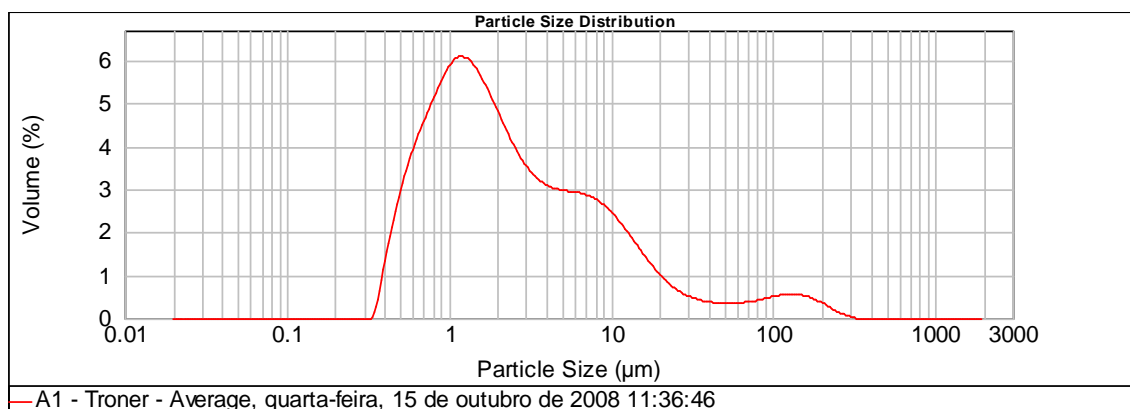
Dv(4,3) => 3,292 diâmetro volumétrico

Residual => 6,184 % Resultado da interpolação entre os dados brutos e a teoria ótica (correlação) - aceitável até 10%

Obscuration => 19,64 % Corresponde a luz "filtrada" pela amostra - este valor deve estar entre 10 e 30 % (definido pelo equipamento)

APÊNDICE C

Distribuição de partículas da emulsão 50 %(v/v) do petróleo B.



Dv(0,5) => 2,009

Dv(0,1) => 0,656

Dv(0,9) => 15,563

Dv(3,2) => 1,531

Dv(4,3) => 9,945

Residual => 6,836 %

Obscuration => 17,23 5r%

APÊNDICE D

Exemplo de cálculo da taxa de cisalhamento pelo número de Weber

$$\eta_1 := 149.5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s} \quad \text{Viscosidade do PA à } 20^\circ \text{C}$$

$$\eta_2 := 1 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s} \quad \text{Viscosidade da água à } 20^\circ \text{C}$$

$$\gamma_{12} := 8.008 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \text{Tensão interfacial à } 20^\circ \text{C}$$

$$R := 1.8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \quad \text{Raio médio de partículas retirado do apêndice E}$$

$$We := 2 \quad \text{Número de Weber retirado da FIGURA 2.6}$$

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 6.689 \times 10^{-3}$$

$$\gamma := \frac{(We \cdot \gamma_{12})}{\eta_1 \cdot R} \quad \text{Da equação (2.6)}$$

$$5.952 \times 10^4 \cdot \frac{1}{\text{s}} \quad \text{Taxa de cisalhamento}$$